

PCT/EP 03/12813



REC'D 18 DEC 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 55 311.4

Anmeldetag: 27. November 2002

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Flüssigkristalline Verbindungen

IPC: C 09 K, G 02 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Wehner

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

Flüssigkristalline Verbindungen

Flüssigkristalline Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssigkristalline Verbindungen sowie ein flüssigkristallines Medium, dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdreht nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("super-twisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdreht nematische Struktur.

Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben.

Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, dass die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach

Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdreht nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

5

Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nichtlinearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten nematischen Phasen, relativ niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringem Dampfdruck erwünscht.

10

15

Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

20

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.
2. Dünnschicht-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

25

Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modulartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

30

Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektrooptischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

35

Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, dass je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

Der Begriff MFK-Anzeigen umfasst hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformativ Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr

wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, dass der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, dass auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.

Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
- Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (out-door-use, Automobil, Avionik)
- erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)

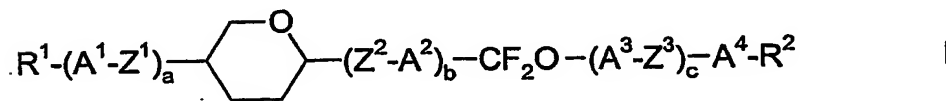
Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

Bei höher verdrehten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannungen und/oder breitere nematische Phasenbereiche (insbesondere bei tiefen Temperaturen) ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smektisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für derartige MFK-, IPS-, TN- oder STN-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige Schwellenspannungen aufweisen. Für diese Aufgabe werden flüssigkristalline Verbindungen benötigt, die einen hohen Klärpunkt und eine niedrige Rotationsviskosität besitzen.

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Verbindungen verwendet.

Gegenstand der Erfindung sind somit flüssigkristalline Verbindungen der Formel I,



worin

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander H, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

Z^1 , Z^2 und Z^3 jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CF₂O-,
 -OCF₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -(CH₂)₄-, -C₂F₄-,
 -CH₂CF₂-, -CF₂CH₂-, -CF=CF-, -CH=CH-, -C≡C- oder eine
 Einfachbindung, und

5

a, b und c jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei
 $a + b + c \leq 2$ ist,

bedeuten.

10

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der Verbindungen
 der Formel I in flüssigkristallinen Medien.

15

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungs-
 bereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese
 Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline
 Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber
 auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus
 anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die
 dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu
 beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen
 Viskosität zu optimieren.

20

25

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden
 flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung
 günstig gelegenen Temperaturbereich. Insbesondere zeichnen sich die
 erfindungsgemäßen Verbindungen durch ihren breiten nematischen
 Phasenbereich aus. In flüssigkristallinen Mischungen unterdrücken die
 erfindungsgemäßen Substanzen die smektischen Phasen und führen zu
 einer deutlichen Verbesserung der Tieftemperatur-Lagerstabilität.
 Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

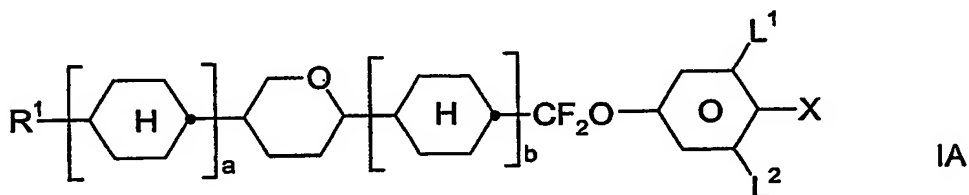
30

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere die Verbindungen der
 Formel I, worin R¹ Alkyl oder Alkenyl und R² F oder OCF₃ bedeutet.

35

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin $a = 0$, ferner $a = 1$, ist. Z^1 , Z^2 und/oder Z^3 ist vorzugsweise eine Einfachbindung, ferner $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{C}_2\text{F}_4-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$ oder $-\text{COO}-$.

5 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln IA

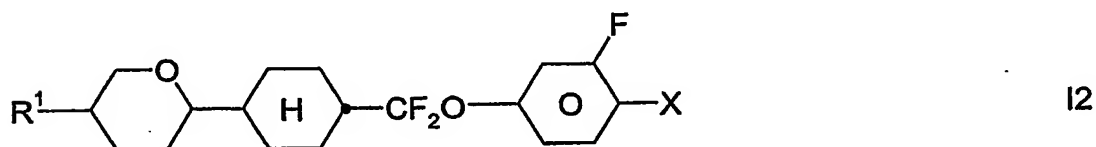
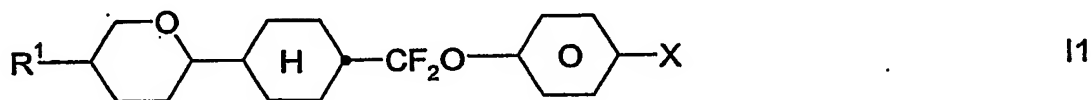


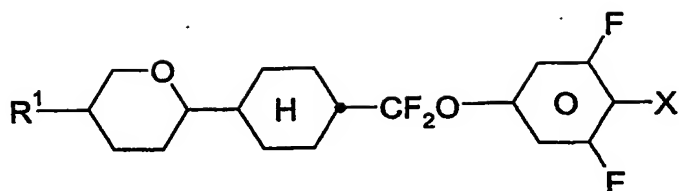
worin

15 a und b jeweils 0, 1 oder 2 und $a + b = 1$ oder 2 bedeuten. Vorzugsweise bedeutet $a = 1$ und $b = 0$ oder $a = 0$ und $b = 1$. Vorzugsweise ist $L^1 = \text{F}$ und $L^2 = \text{H}$ oder Fluor, insbesondere bedeuten $L^1 = L^2 = \text{Fluor}$.

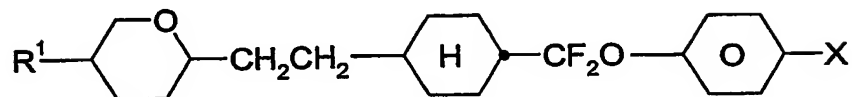
20 R^1 und X besitzen die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen. X ist vorzugsweise F oder OCF_3 , R^1 bedeutet vorzugsweise geradkettiges Alkyl oder Alkenyl. L^1 und L^2 bedeuten jeweils unabhängig voneinander H oder F . Besonders bevorzugt sind Verbindungen worin $X = L^1 = L^2 = \text{Fluor}$, ferner $X = \text{OCF}_3$ und $L^1 = L^2 = \text{F}$ bedeuten.

25 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind die Verbindungen der Formeln I1 bis I27

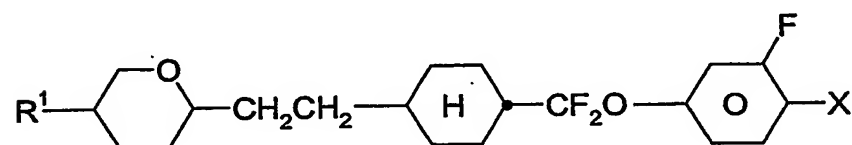




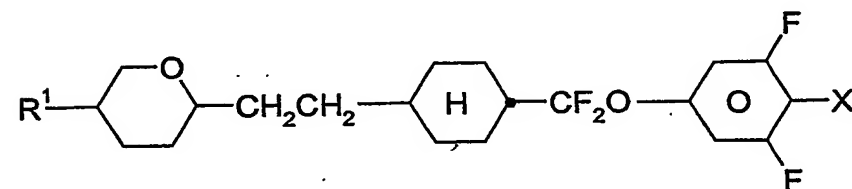
13



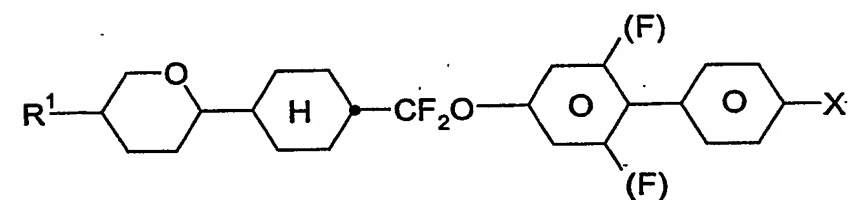
14



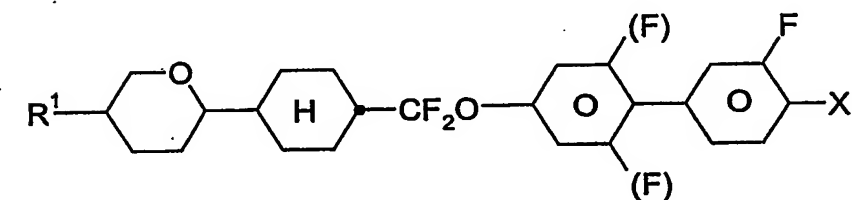
15



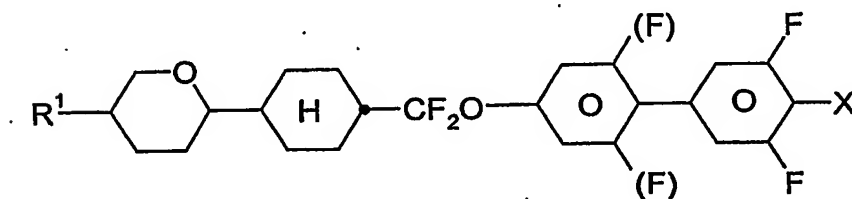
16



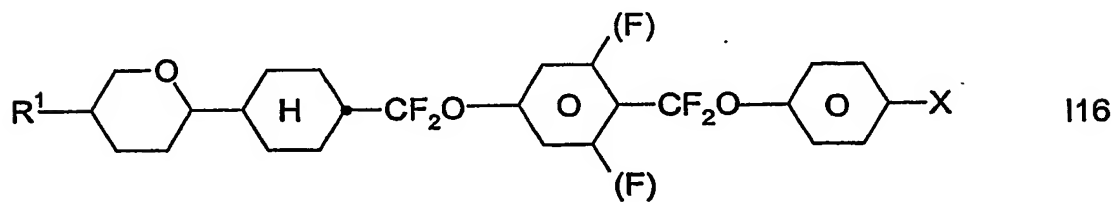
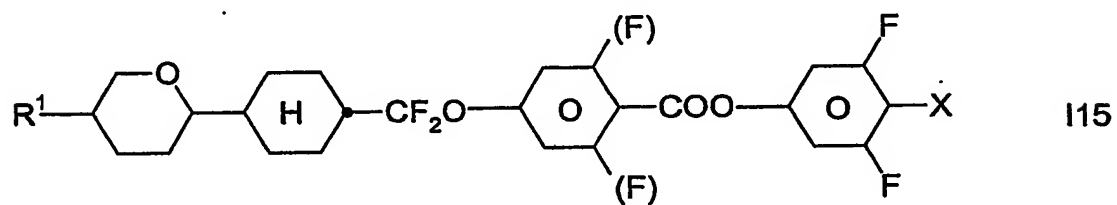
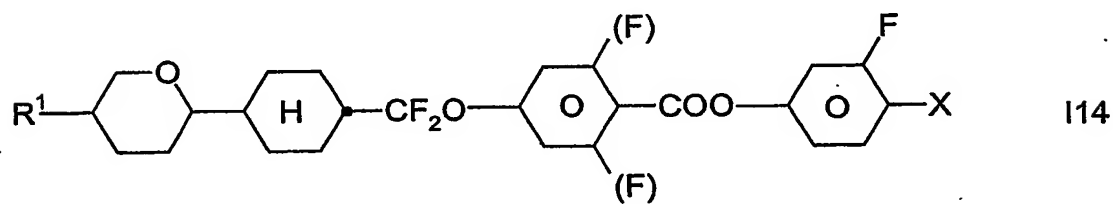
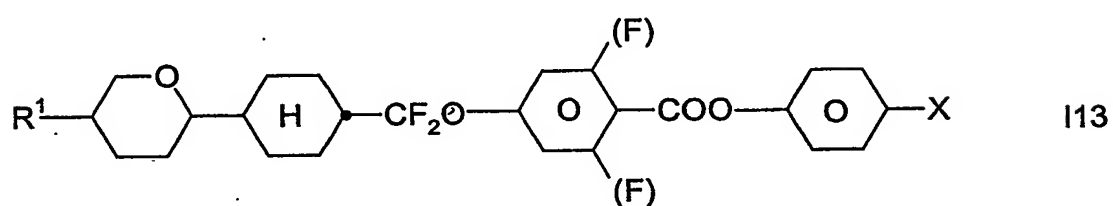
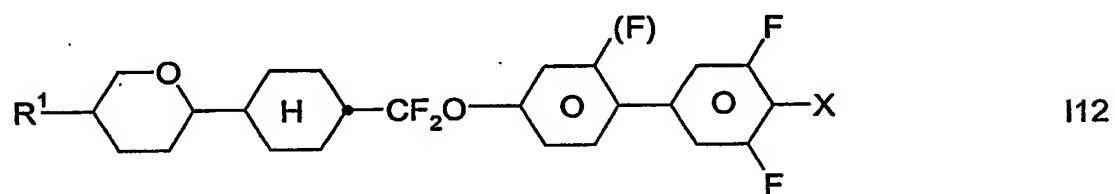
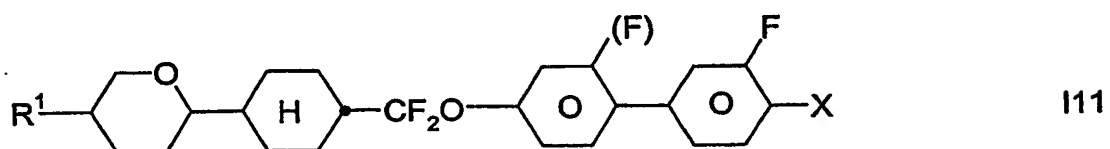
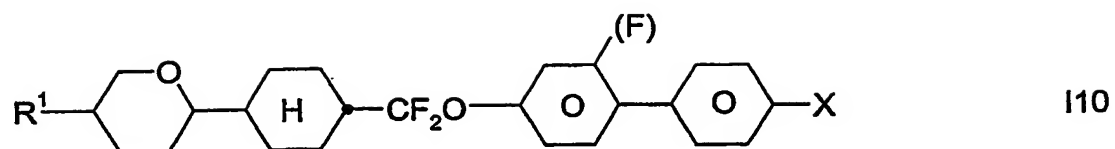
17

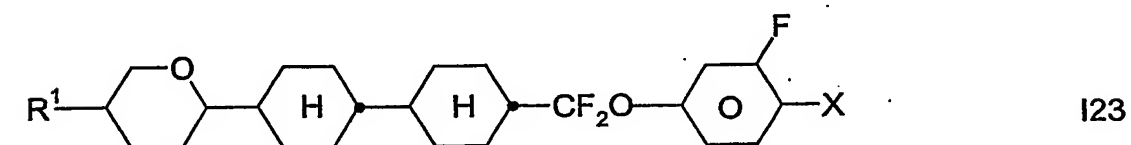
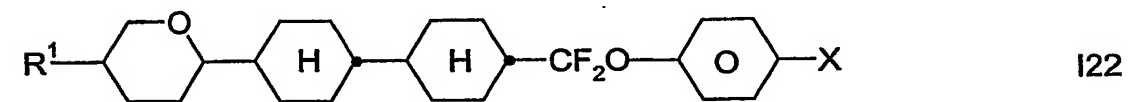
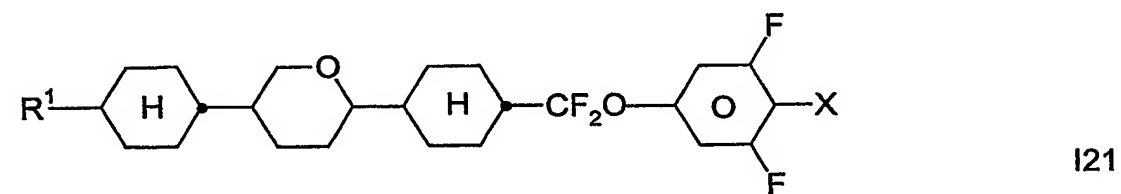
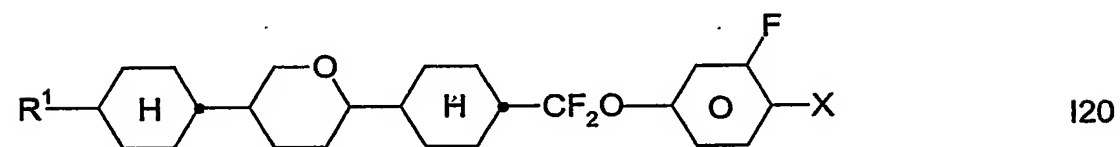
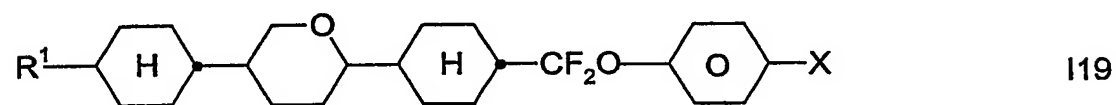
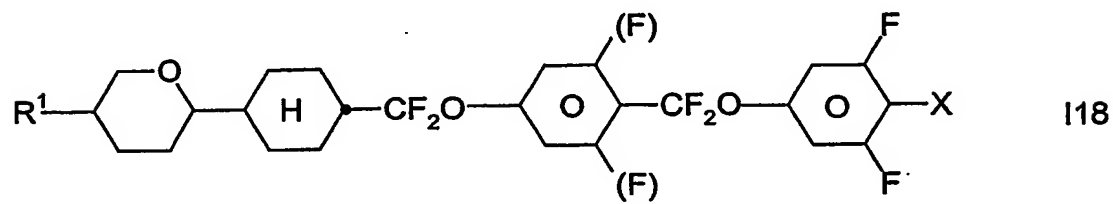
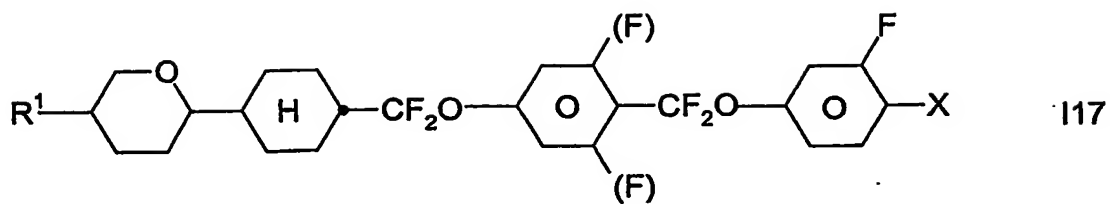


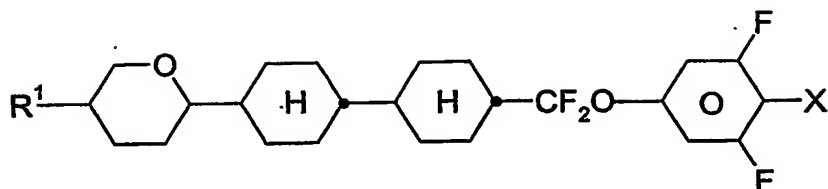
18



19

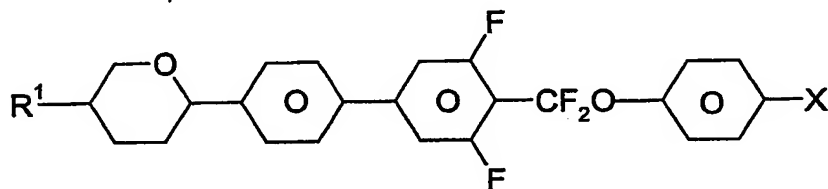






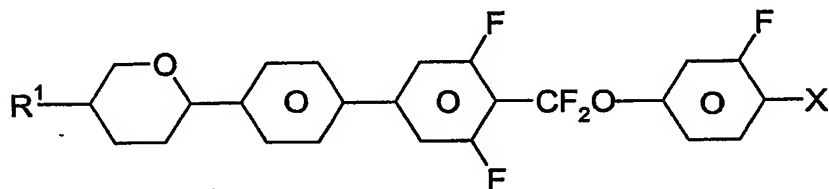
I24

5



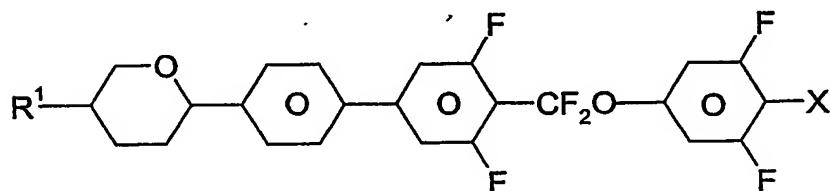
I25

10



I26

15



I27

20

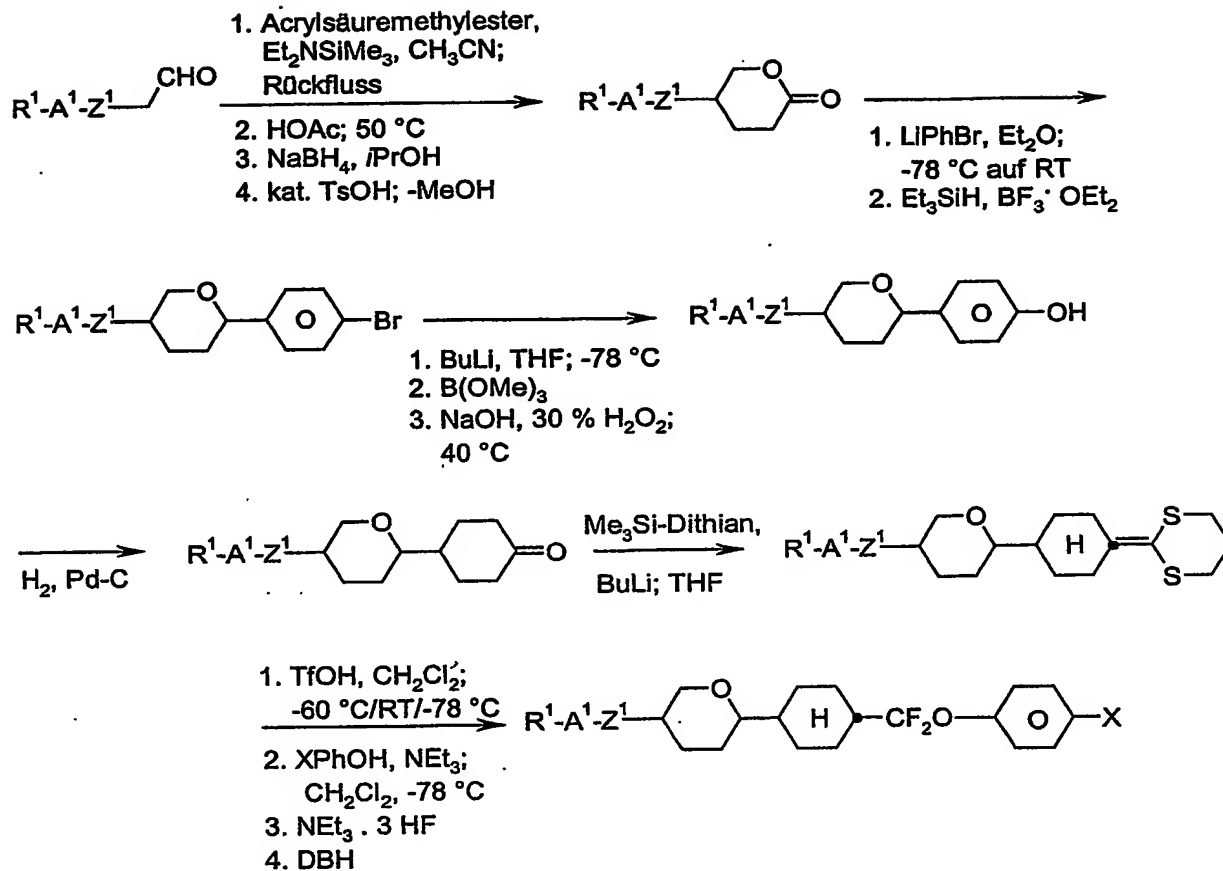
Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

30

Die Verbindungen der Formel I können z.B. wie folgt hergestellt werden:

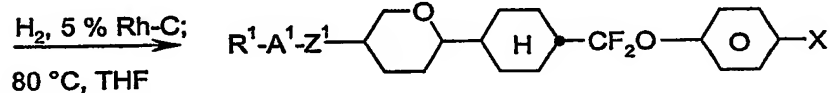
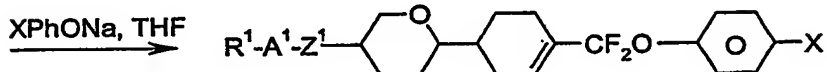
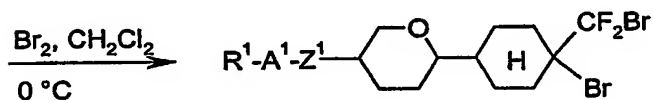
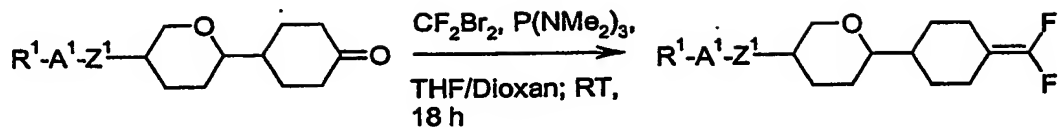
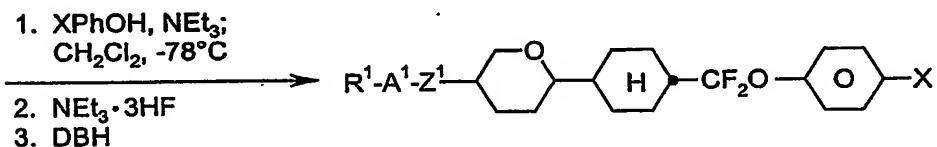
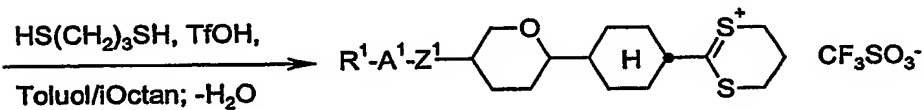
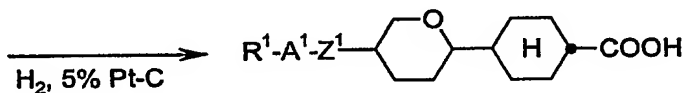
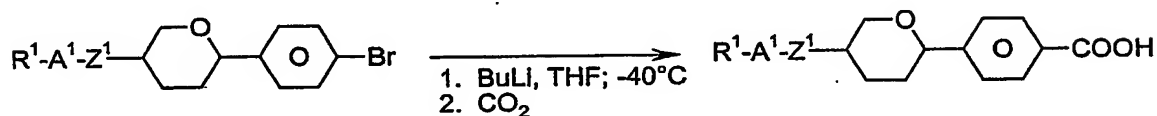
35

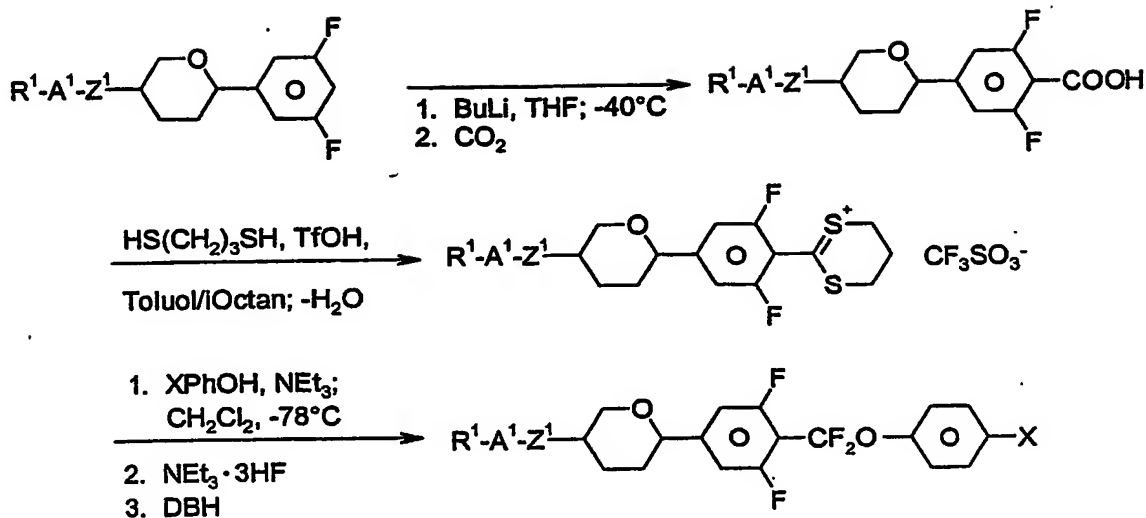
Schema 1



30

35

Schema 2Schema 3

Schema 4

Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen (insbesondere STN- oder MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten und einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischem Widerstand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes.

Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität und dielektrischer Anisotropie übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei tiefer Temperatur sowie einem hohen $\Delta\epsilon$ konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Flüssigkristallmischungen, wie z. B. MS 99295 (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) weisen zwar vergleichbare Klärpunkte und Tieftemperaturstabilitäten auf, sie haben jedoch relativ hohe Δn -Werte als auch höhere Schwellenspannungen von ca. $\geq 1,7$ V.

Andere Mischungssysteme besitzen vergleichbare Viskositäten und Werte von $\Delta\epsilon$, weisen jedoch nur Klärpunkte in der Gegend von 60 °C auf.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis -20 °C und bevorzugt bis -30 °C, besonders bevorzugt bis -40 °C, Klärpunkte oberhalb 80°, vorzugsweise oberhalb 90°, besonders bevorzugt oberhalb 100 °C, gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 4$, vorzugsweise ≥ 6 und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MKF-Anzeigen erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen unterhalb 1,5 V, vorzugsweise unterhalb 1,3 V.

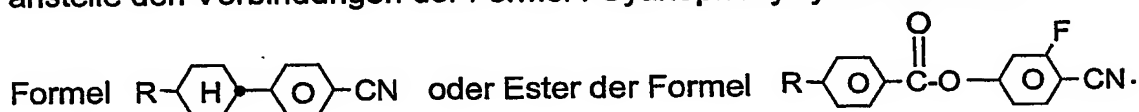
Es versteht sich, dass durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 110°) bei höheren Schwellenspannung oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem $\Delta\epsilon$ und somit geringeren Schwellen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z.B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen

Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

Die Fließviskosität ν_{20} bei 20 °C ist vorzugsweise $< 60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,
 besonders bevorzugt $< 50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Der nematische Phasenbereich ist
 vorzugsweise mindestens 90°, insbesondere mindestens 100°.
 Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -30° bis +80°.

5 Die Rotationsviskosität γ_1 bei 20 °C ist vorzugsweise $< 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,
 besonders bevorzugt $< 180 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, insbesondere $< 160 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Messungen des "Capacity Holding-ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid
 Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San
 10 Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5,
 1381 (1989)] haben ergeben, dass erfindungsgemäße Mischungen enthal-
 tend Verbindungen der Formel I eine deutlich kleinere Abnahme des HR
 mit steigender Temperatur aufweisen als analoge Mischungen enthaltend
 anstelle den Verbindungen der Formel I Cyanophenylcyclohexane der



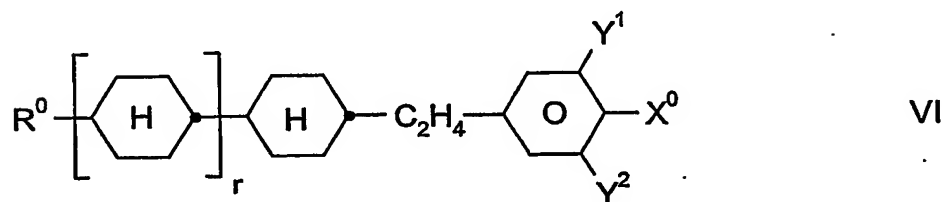
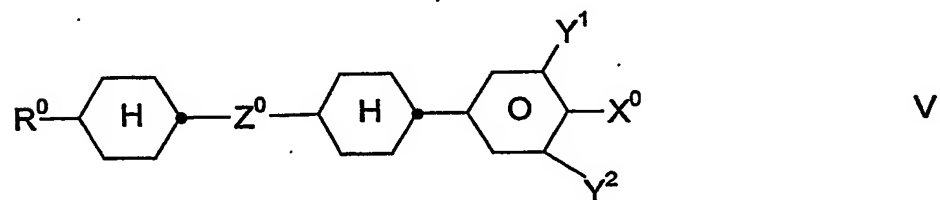
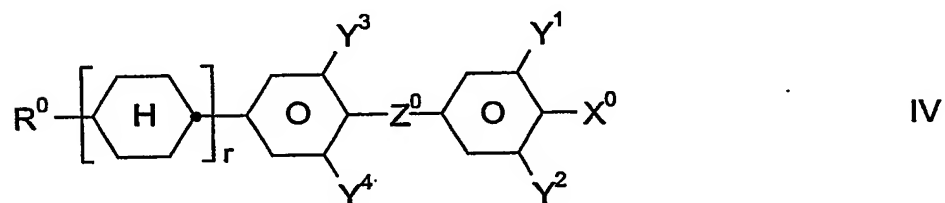
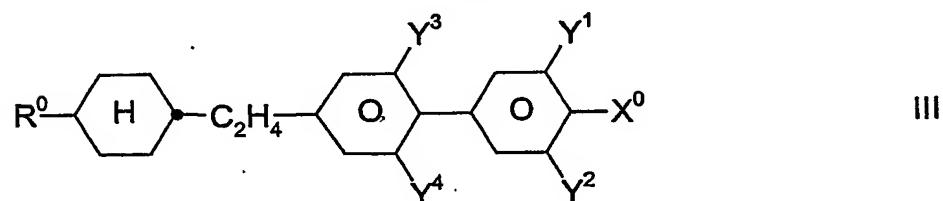
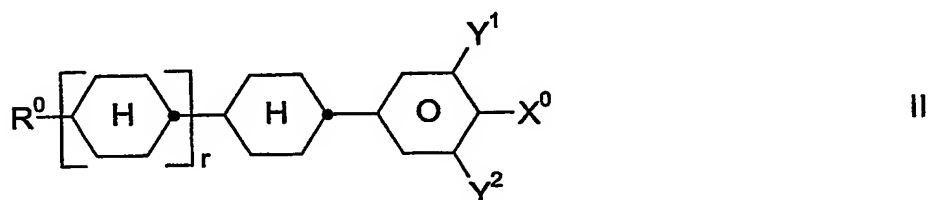
Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich
 20 besser, d. h. sie zeigen eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter
 UV-Belastung.

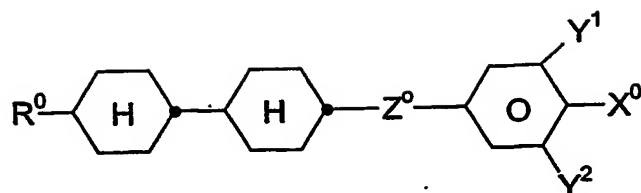
Vorzugsweise basieren die erfindungsgemäßen Medien auf mehreren
 (vorzugsweise zwei, drei oder mehr) Verbindungen der Formel I, d.h. der
 Anteil dieser Verbindungen ist 5-95 %, vorzugsweise 10-60 % und
 besonders bevorzugt im Bereich von 15-40 %.

Die einzelnen Verbindungen der Formeln I bis IX und deren Unterformeln,
 die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind
 30 entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindun-
 gen hergestellt werden.

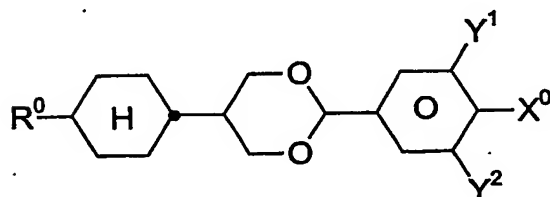
Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

- Das Medium enthält vorzugsweise ein, zwei oder drei homologe Verbindungen der Formel I, wobei jedes Homologe zu maximal 10% in der Mischung enthalten ist.
- Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis IX:

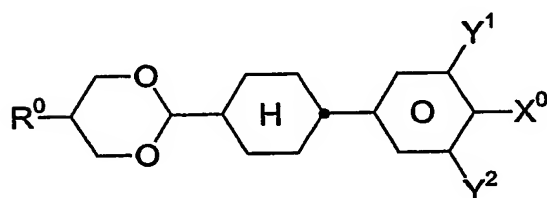




VII



VIII

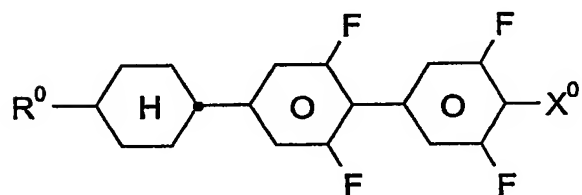
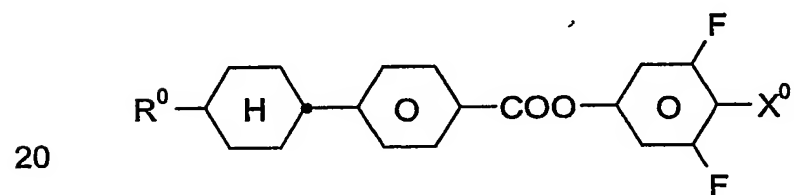
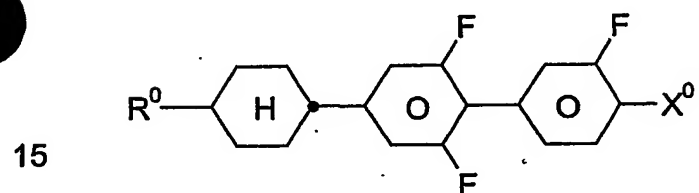
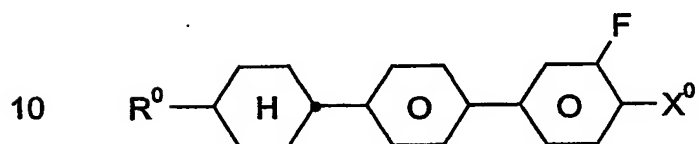
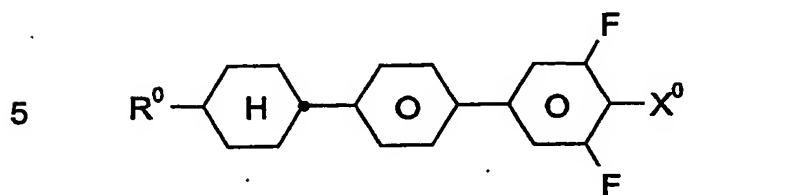


IX

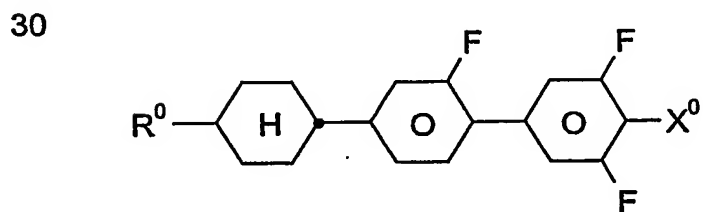
worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

- R^0 n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl, Alkenyloxy oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen
- X^0 F, Cl, halogeniertes Alkyl, halogeniertes Alkenyl, halogeniertes Alkenyloxy oder halogeniertes Alkoxy mit bis zu 7 C-Atomen,
- Z^0 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{C}_2\text{F}_4-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$ oder $-\text{COO}-$,
- Y^1, Y^2, Y^3 und Y^4 jeweils unabhängig voneinander H oder F, und
- r 0 oder 1.

Die Verbindung der Formel IV ist vorzugsweise



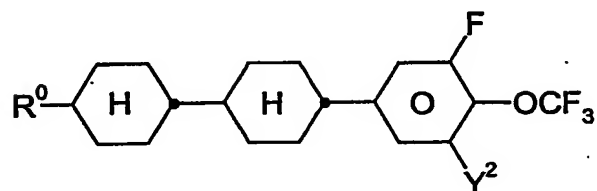
oder



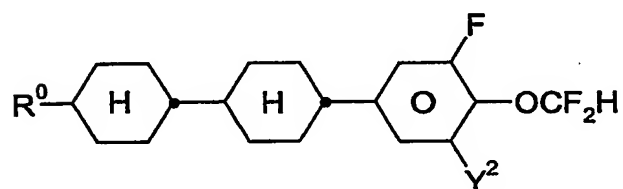
35

Das Medium enthält vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen der Formeln

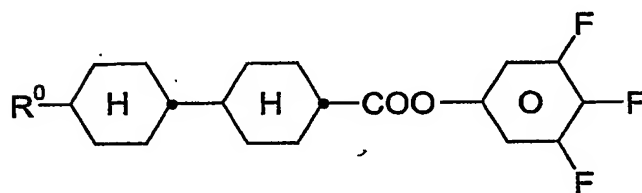
5



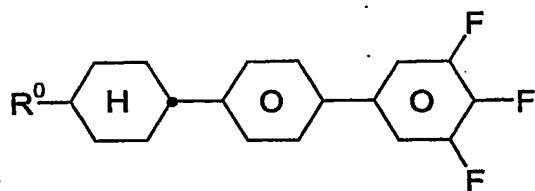
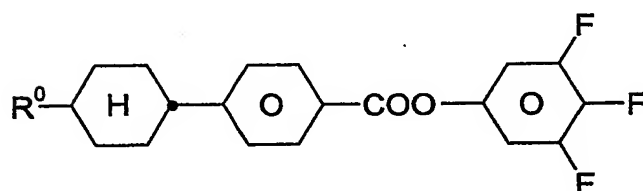
10



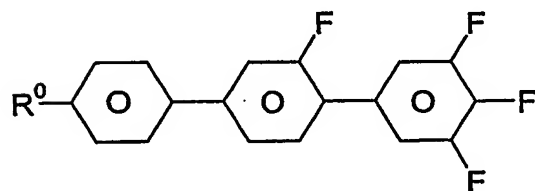
15



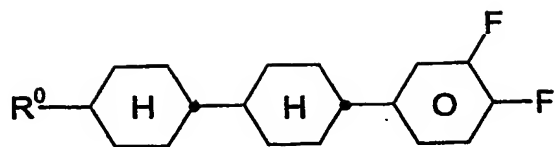
20



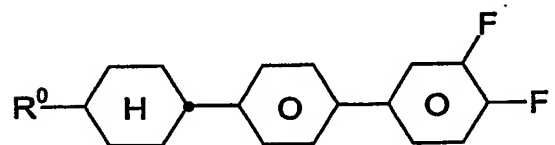
30



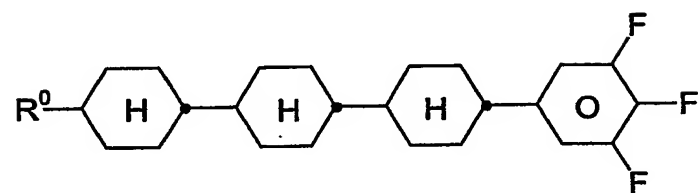
35



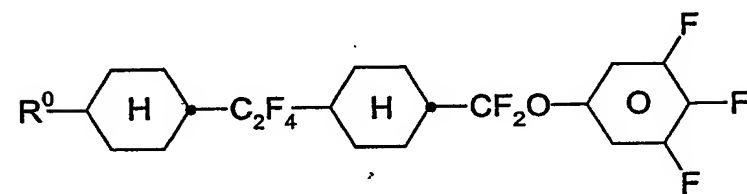
5



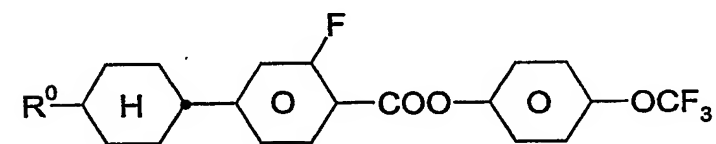
10



15

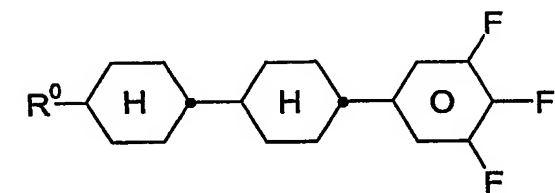


20



und/oder

25



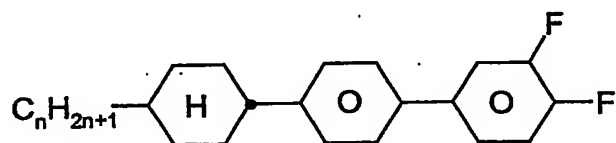
30

worin R^0 und Y^2 die oben angegebene Bedeutung haben.

35

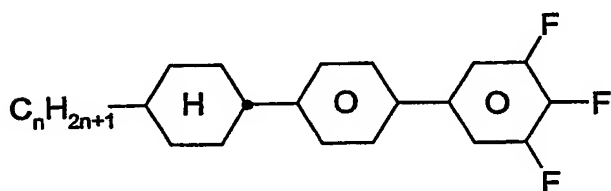
- Das Medium enthält vorzugsweise ein, zwei oder drei, ferner vier, Homologe der Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe H1 bis H19 ($n = 1-7$):

5



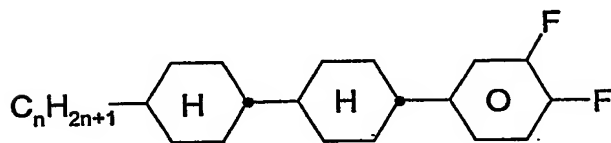
H1

10



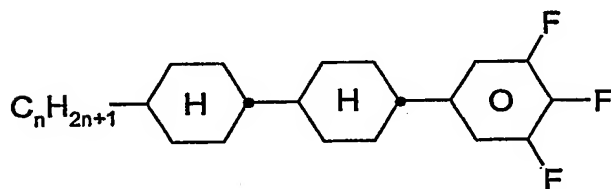
H2

15

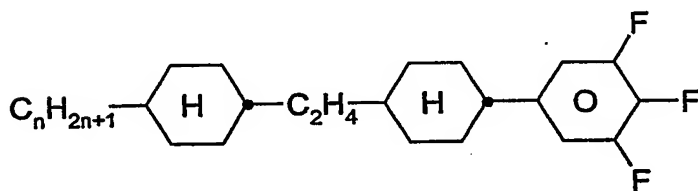


H3

20

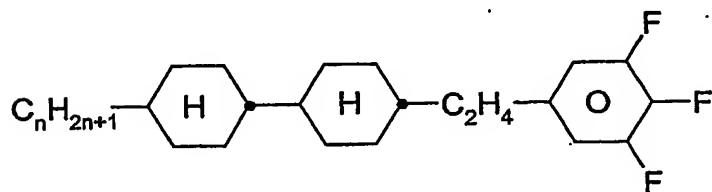


H4



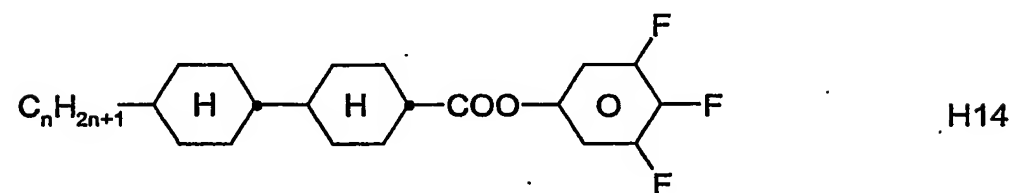
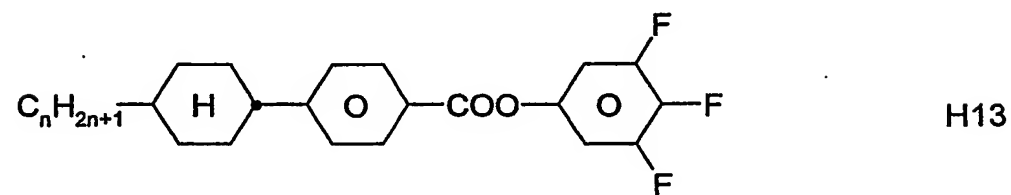
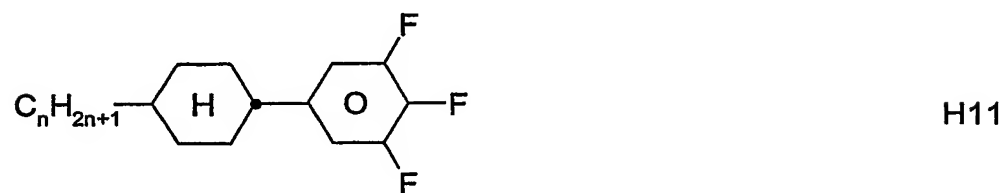
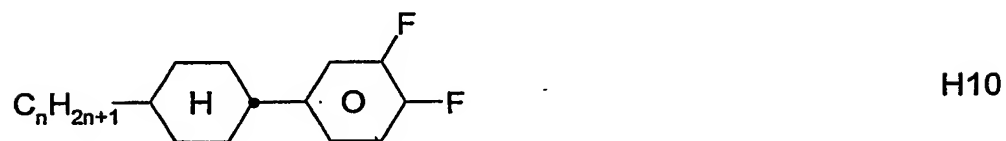
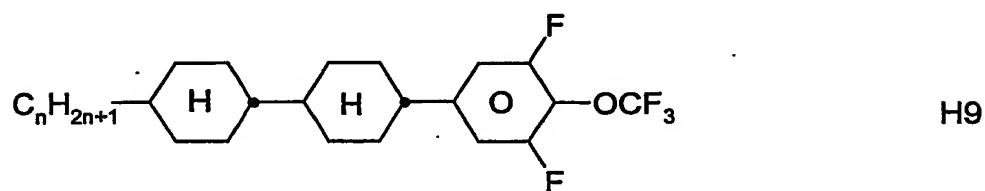
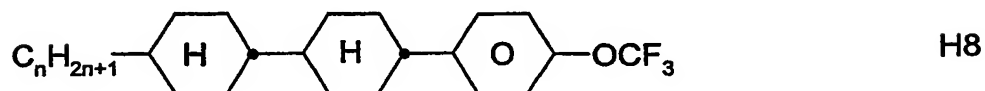
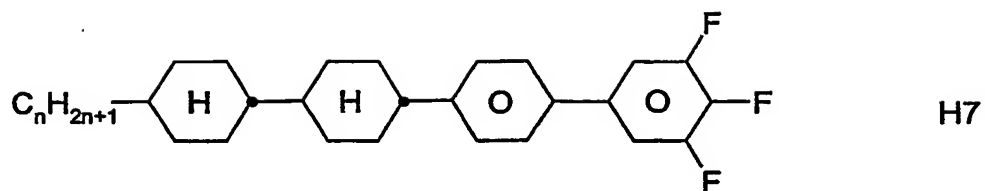
H5

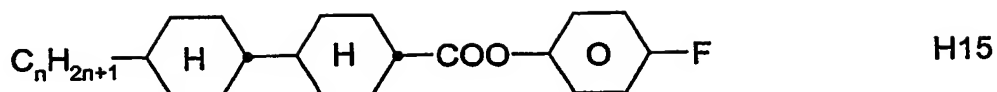
30



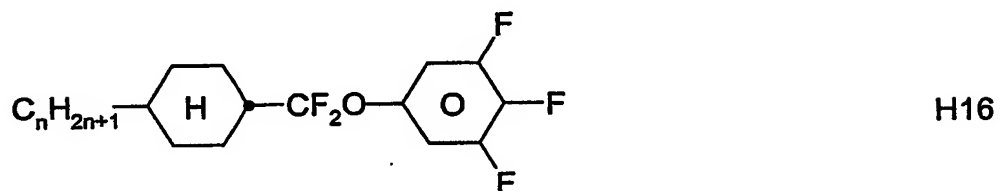
H6

35

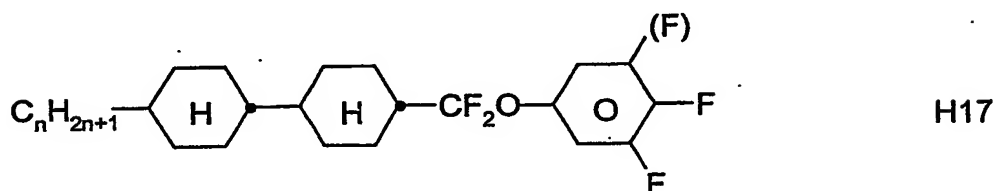




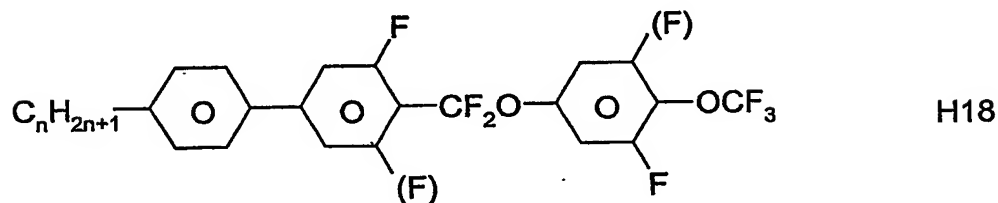
5



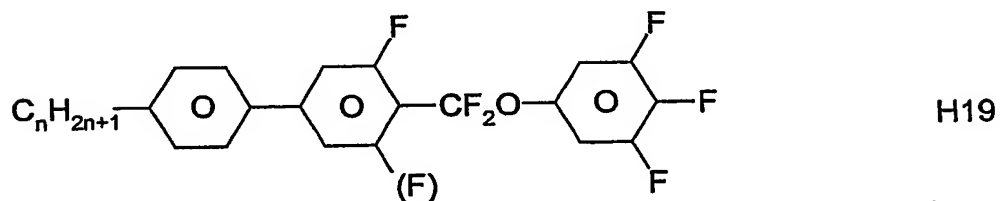
10



15

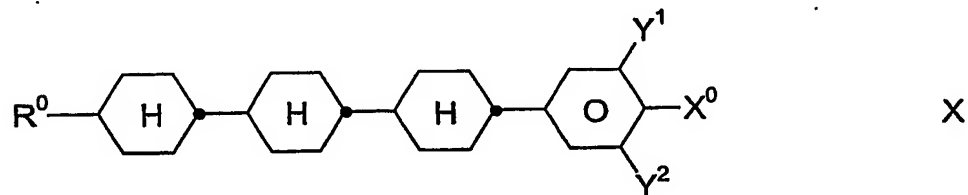


20

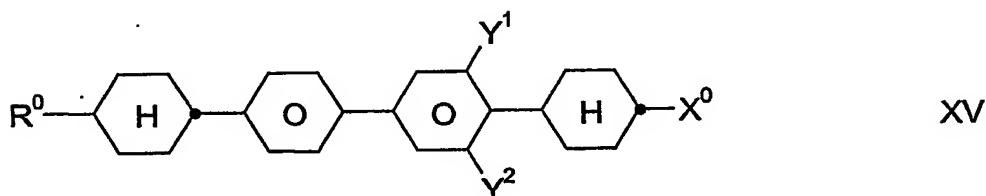
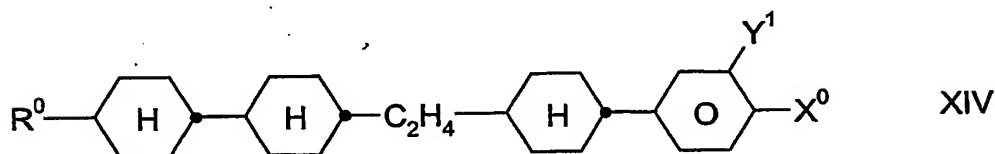
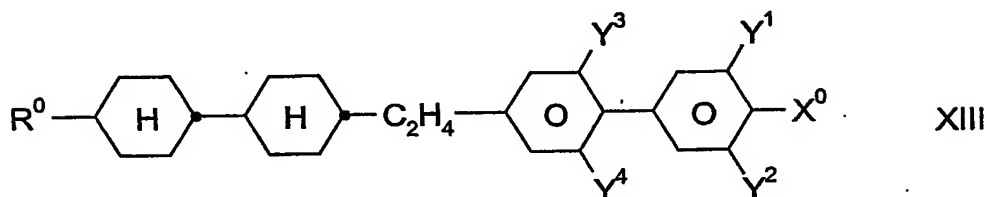
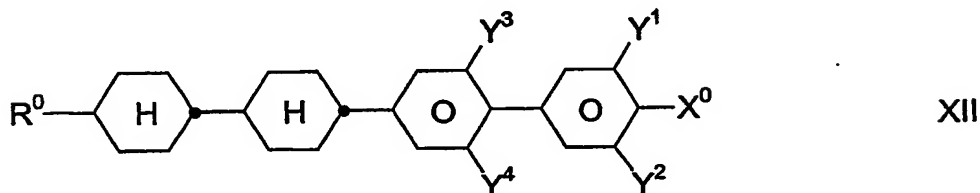
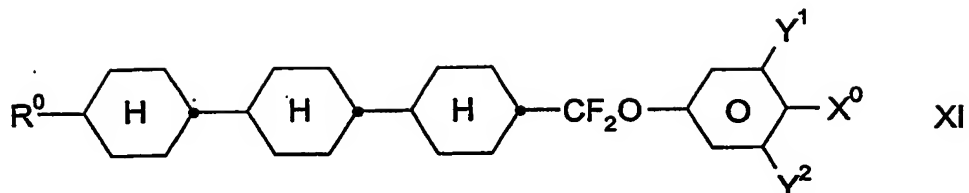


- Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln X bis XV:

30



35



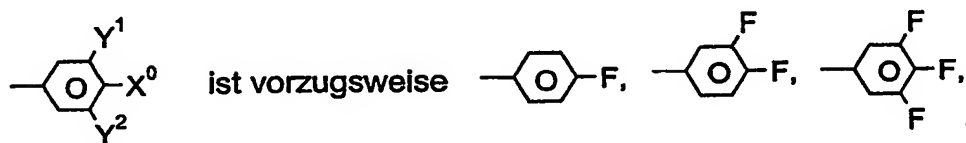
worin R^0 , X^0 , Y^1 , Y^2 , Y^3 und Y^4 jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben. Vorzugsweise bedeutet X^0 F, Cl, CF_3 , OCF_3 , $OCHF_2$. R^0 bedeutet vorzugsweise Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl, Alkenyl oder Alkenyloxy.

- Der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis IX zusammen beträgt im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-%.

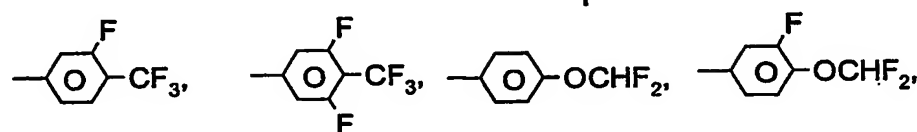
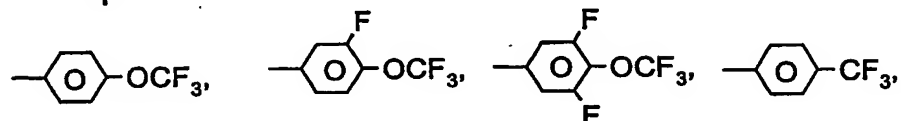
35 - Der Anteil an Verbindungen der Formel I beträgt im Gesamtgemisch 5 bis 50 Gew.-%.

- Der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis IX im Gesamtgemisch beträgt 30 bis 70 Gew.-%.

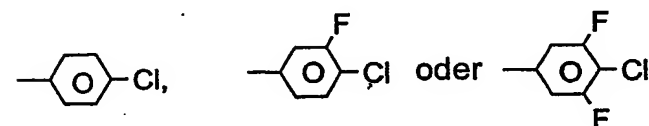
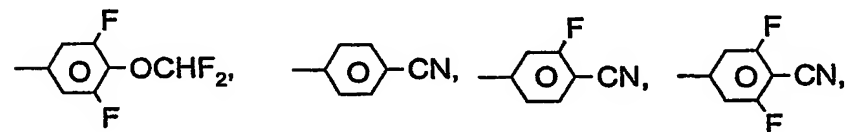
5



10



15



20

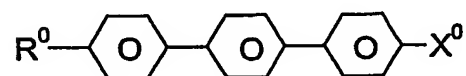
- Das Medium enthält Verbindungen der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII und/oder IX.

- R⁰ ist geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen.

- Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I bis XV.

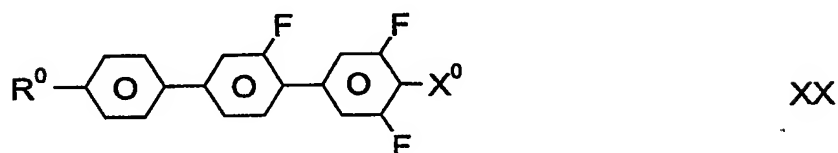
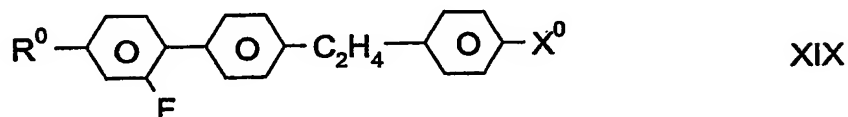
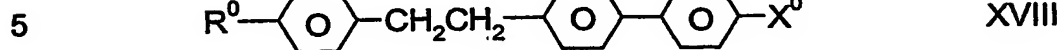
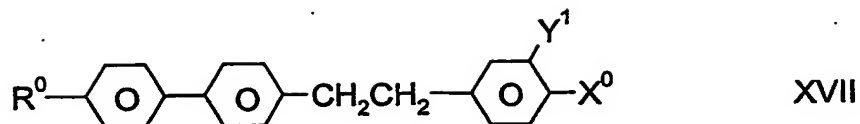
30

- Das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln XVI bis XX:



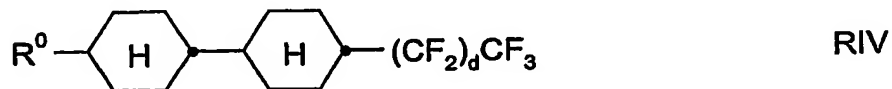
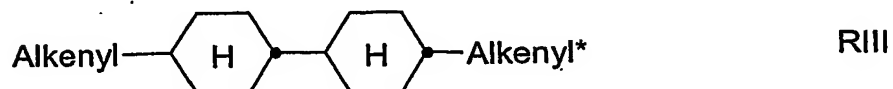
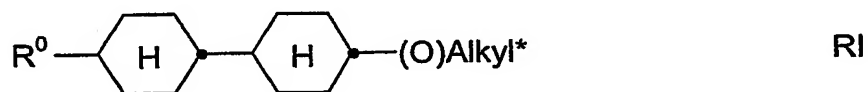
XVI

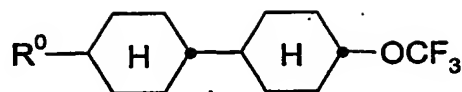
35



worin R^0 und X^0 die oben angegebene Bedeutung haben und die 1,4-Phenylenringe durch CN, Chlor oder Fluor substituiert sein können. Vorzugsweise sind die 1,4-Phenylenringe ein- oder mehrfach durch Fluoratome substituiert.

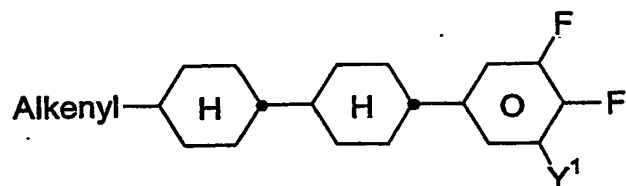
- Das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehend aus den Formeln RI bis RIX,





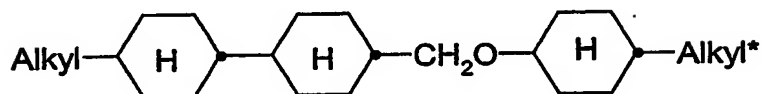
RV

5

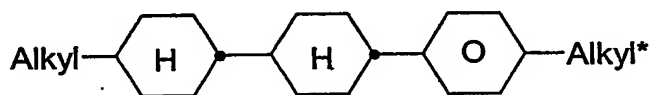


RVI

10

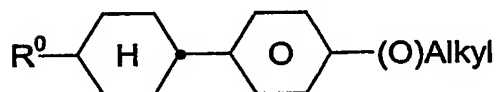


RVII



RVIII

15



RIX

worin

20

R^0 n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl, Alkenyloxy oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

d 0, 1 oder 2,

Y^1 H oder F,

Alkyl oder

Alkyl*

jeweils unabhängig voneinander ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1-9 C-Atomen,

30

Alkenyl oder

Alkenyl*

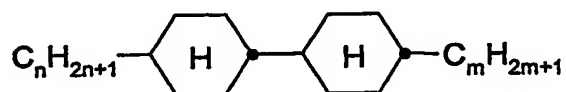
jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit bis zu 9 C-Atomen

35

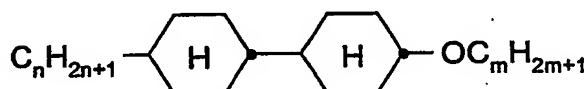
bedeuten.

- Das Medium enthält vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen der Formeln

5

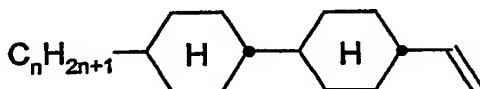


RIa

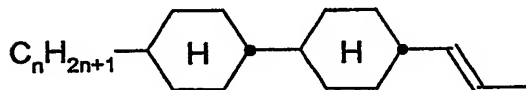


RIb

10

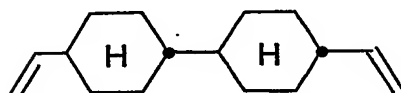


RIIa

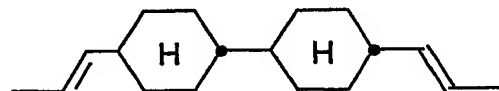


RIIb

15

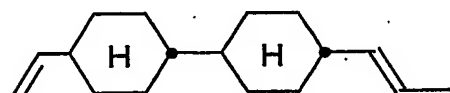


RIIIa

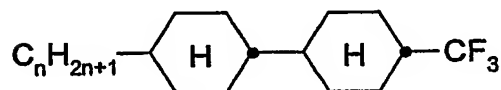


RIIIb

20



RIIIc



RIVa

worin n und m jeweils eine ganze Zahl von 1-9 bedeuten.

30

- Das Gewichtsverhältnis I: (II + III + IV + V + VI + VII + VIII + IX) ist vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1.
- Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XV.

35

Es wurde gefunden, dass bereits ein relativ geringer Anteil an Verbindungen der Formel I im Gemisch mit üblichen Flüssigkristallmaterialien, insbesondere jedoch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel II, III, IV, V, VI, VII, VIII oder IX zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Schwellenspannung und zu niedrigen Werten für die Doppelbrechung führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden, wodurch die Lagerstabilität verbessert wird. Die Verbindungen der Formeln I bis IX sind farblos, stabil und untereinander und mit anderen Flüssigkristallmaterialien gut mischbar.

Der Ausdruck "Alkyl" oder "Alkyl*" umfasst geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-9 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Der Ausdruck "Alkenyl" oder "Alkenyl*" umfasst geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit bis zu 9 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigen Fluor, d.h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Reste der Formel $C_nH_{2n+1}-O-(CH_2)_m$, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1 bis 6.

5 Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R^0 und X^0 können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k_{33} (bend) und k_{11} (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 10 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

15 Eine Gruppe $-CH_2CH_2-$ in Z^1 und/oder Z^2 führt im allgemeinen zu höheren Werten von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von k_{33}/k_{11} ermöglichen z.B. flachere Transmissionskennlinien in TN-Zellen mit 90° Verdrillung (zur Erzielung von Grautönen) und steilere Transmissionskennlinien in STN-, SBE- und OMI-Zellen 20 (höhere Multiplexierbarkeit) und umgekehrt.

Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I und II + III + IV + V + VI + VII + VIII + IX hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII und/oder IX und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

30 Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis XV in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht kritisch. Die Gemische können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten zwecks Optimierung

verschiedener Eigenschaften. Der beobachtete Effekt auf die Ansprechzeiten und die Schwellenspannung ist jedoch in der Regel umso größer je höher die Gesamtkonzentration an Verbindungen der Formeln I bis XV ist.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formel II bis IX (vorzugsweise II und/oder III), worin X^0 OCF_3 , OCHF_2 , F , $\text{OCH}=\text{CF}_2$, $\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{OCF}_2\text{CHFCF}_3$, oder $\text{OCF}_2\text{-CF}_2\text{H}$ bedeutet. Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formel I führt zu besonders vorteilhaften

10 Eigenschaften.

Der Aufbau der erfindungsgemäßen MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der

15 Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefasst und umfasst auch alle Abwandlungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM.

Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den

20 bisher üblichen auf der Basis der verdrehten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in

25 der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach

30 Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze, wie z. B. Stabilisatoren, Antioxydation, enthalten. Beispielsweise können 0-15 % pleochroitische Farbstoffe oder

35 chirale Dotierstoffe zugesetzt werden.

C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_C eine smektische C, S_B eine smektische B, N eine nematische und I die isotrope Phase.

V₁₀ bezeichnet die Spannung für 10 % Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2fachen Wert von V₁₀. Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_o den Brechungsindex. Δε bezeichnet die dielektrische Anisotropie (Δε = ε_{||} - ε_⊥, wobei ε_{||} die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ε_⊥ die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d.h. bei einem d · Δn-Wert von 0,5) bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten wurden bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

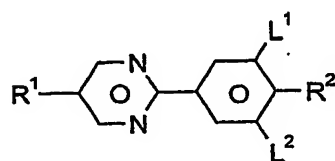
In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. n und m bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder 15. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R¹, R², L¹ und L²:

Code für R ¹ , R ² , L ¹ , L ²	R ¹	R ²	L ¹	L ²
nm	C _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H
nOm	C _n H _{2n+1}	OC _m H _{2m+1}	H	H
nO.m	OC _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H
n	C _n H _{2n+1}	CN	H	H
nN.F	C _n H _{2n+1}	CN	H	F
nF	C _n H _{2n+1}	F	H	H
nOF	OC _n H _{2n+1}	F	H	H
nCl	C _n H _{2n+1}	Cl	H	H

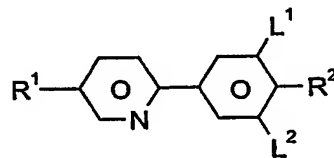
Code für R ¹ , R ² , L ¹ , L ²	R ¹	R ²	L ¹	L ²
nF.F	C _n H _{2n+1}	F	H	F
nF.F.F	C _n H _{2n+1}	F	F	F
nCF ₃	C _n H _{2n+1}	CF ₃	H	H
nOCF ₃	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	H
nOCF ₂	C _n H _{2n+1}	OCHF ₂	H	H
nS	C _n H _{2n+1}	NCS	H	H
rVsN	C _r H _{2r+1} -CH=CH-C _s H _{2s} -	CN	H	H
rEsN	C _r H _{2r+1} -O-C ₂ H _{2s} -	CN	H	H
nAm	C _n H _{2n+1}	COOC _m H _{2m+1}	H	H
nOCCF ₂ .F.F	C _n H _{2n+1}	OCH ₂ CF ₂ H	F	F

Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

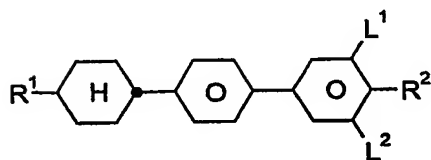
Tabelle A:



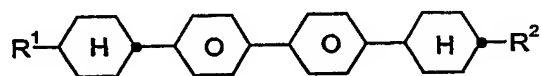
PYP



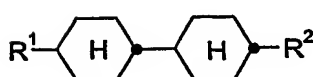
PYRP



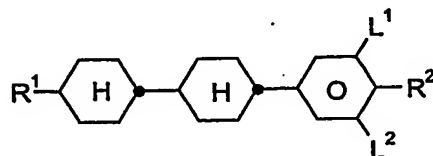
BCH



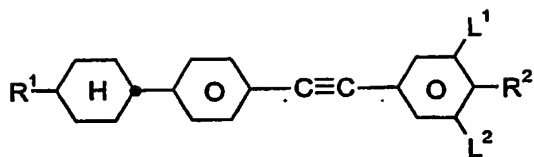
CBC



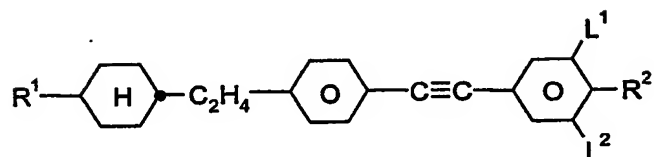
CCH



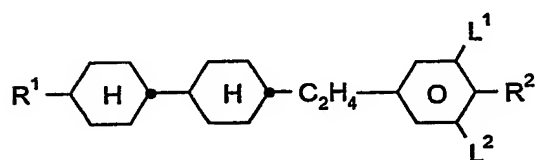
CCP



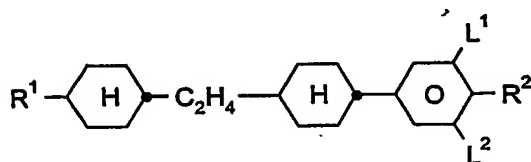
5

CPTP

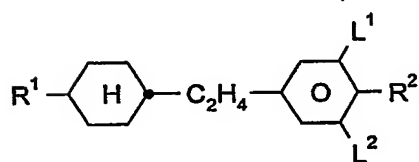
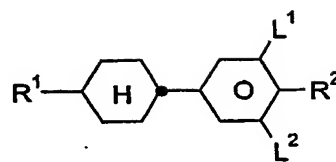
10

CEPTP

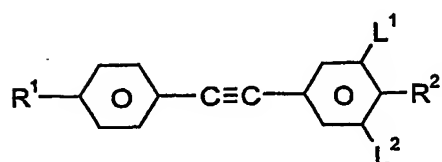
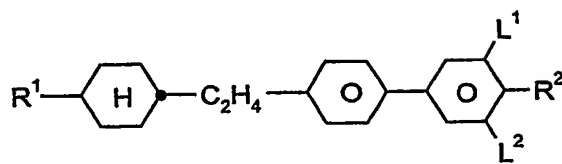
15

ECCP

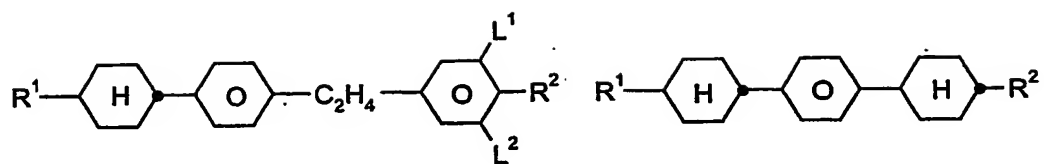
20

CECP**EPCH****PCH**

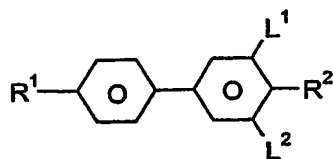
30

**PTP****BECH**

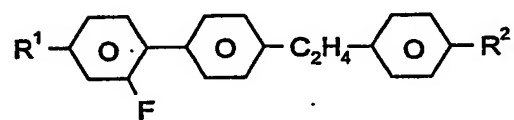
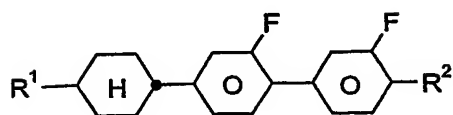
35



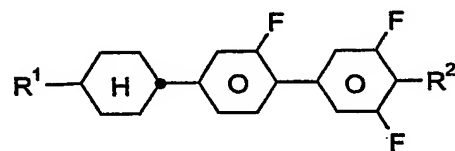
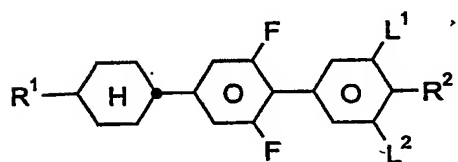
5

EBCH**CPC**

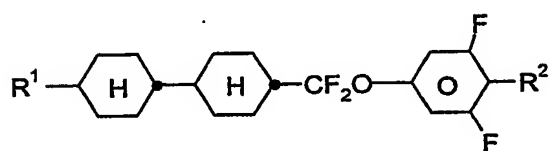
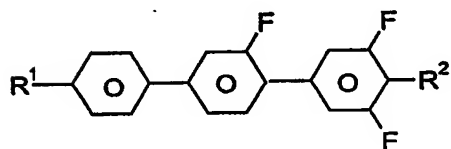
10

B**FET-nF**

15

CGG**CGU**

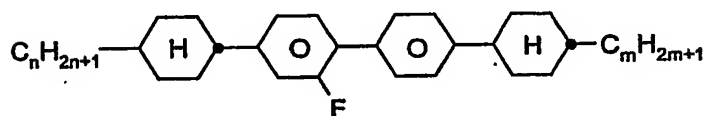
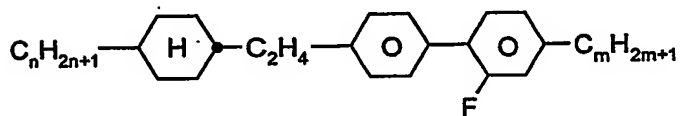
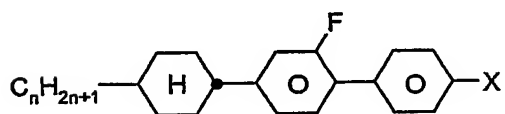
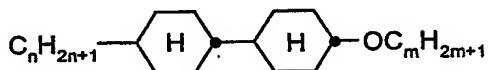
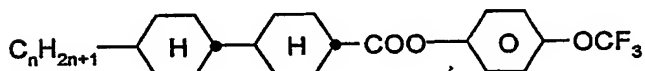
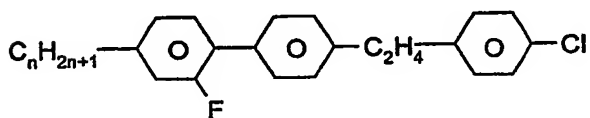
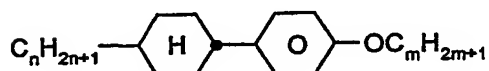
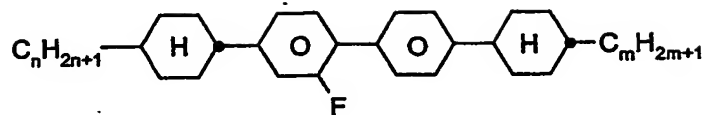
20

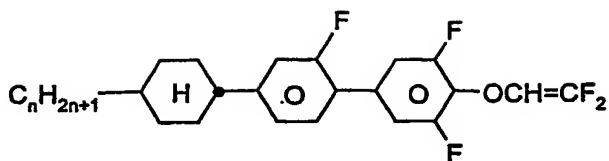
CUP**CCQU**

30

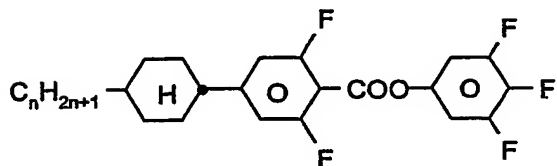
PGU

35

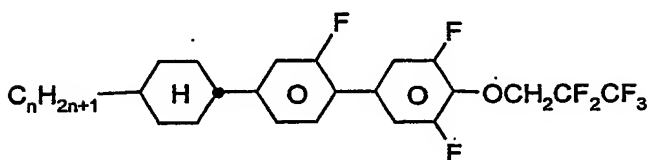
Tabelle B:



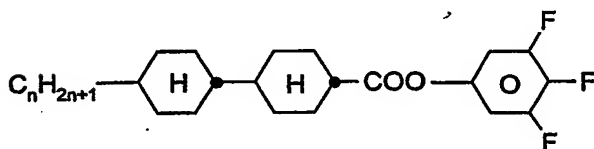
5

CGU-n-OXF

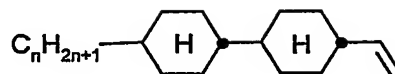
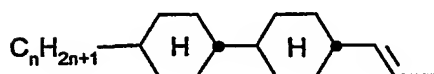
10

CUZU-n-F

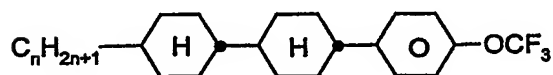
15

CGU-n-O1DT

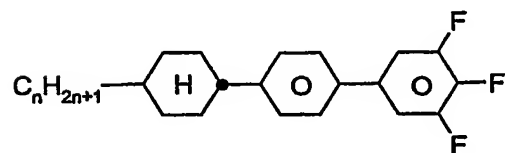
20

CCZU-n-F

25

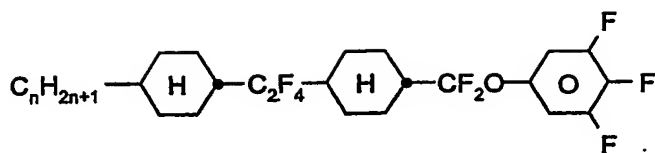
CC-n-V1**CC-n-V**

30

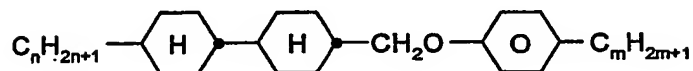
CCP-nOCF₃

35

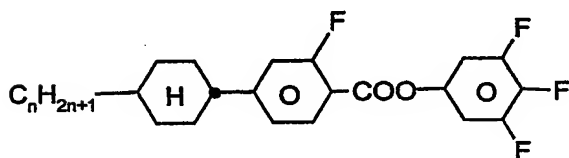
BCH-nF.F.F



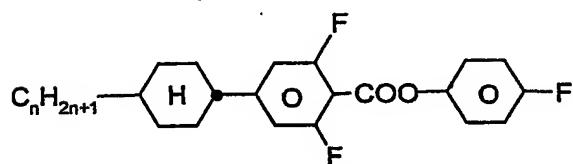
5

CWCQU-n-F**CCOC-n-m**

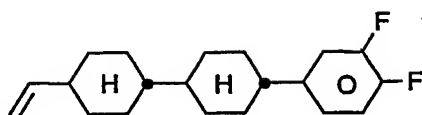
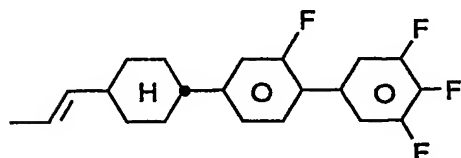
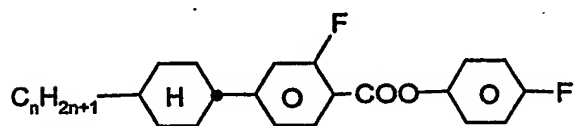
10

**CGZU-n-F**

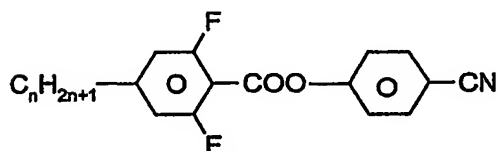
15



20

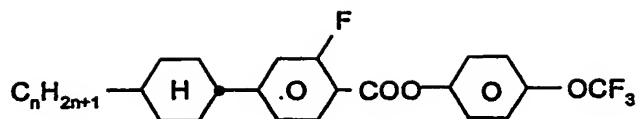
CUZP-n-F**CGU-1V-F****CCG-V-F**

30

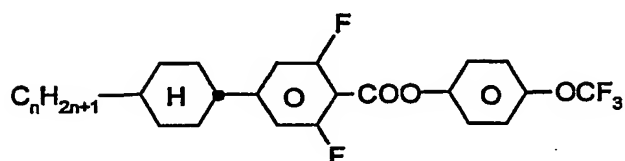
CGZP-n-F

35

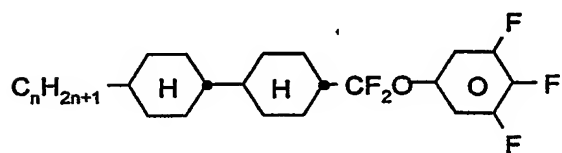
UZP-n-N

**CGZP-n-OT**

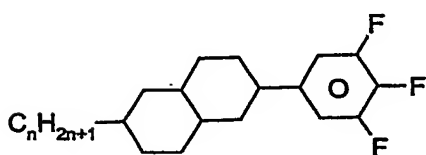
5

**CUZP-n-OT**

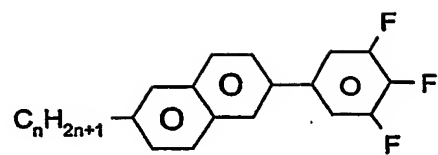
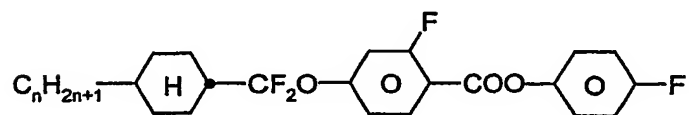
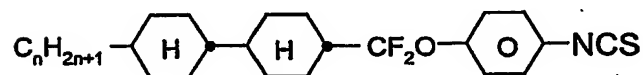
10

**CCQU-n-F**

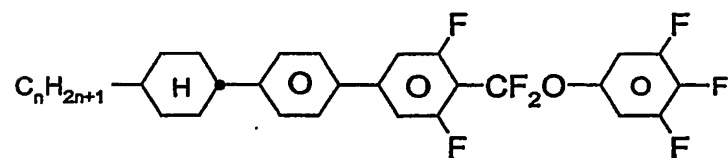
15

**Dec-U-n-F**

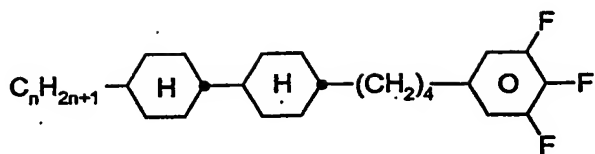
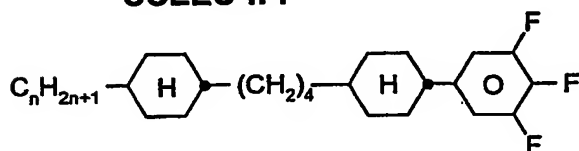
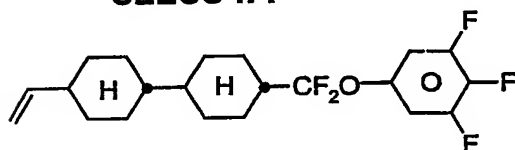
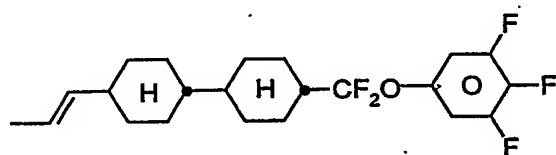
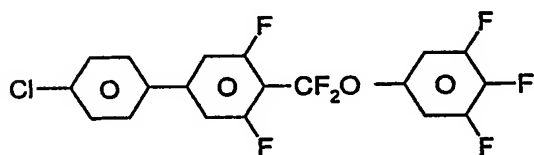
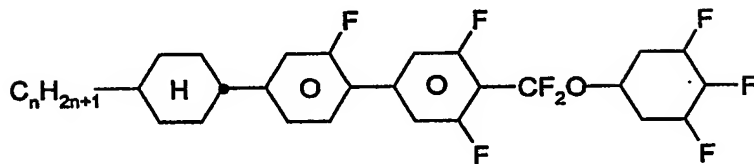
20

**Nap-U-n-F****CQGZP-n-F****CCQP-n-S**

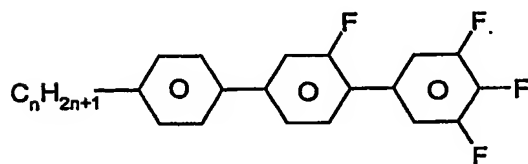
30

**CPUQU-n-F**

35

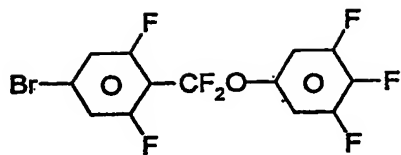
5 **CCEEU-n-F**10 **CEECU-n-F**15 **CCQU-V-F**20 **CCQU-1V-F****PUQU-Cl-F**

30

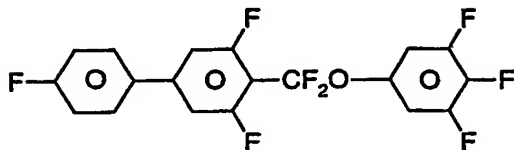
CGUQU-n-F

35

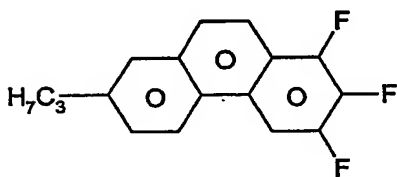
PGU-n-F



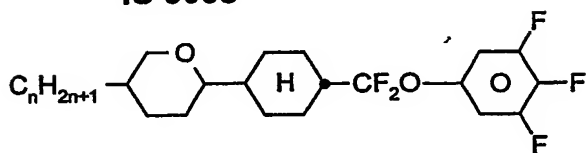
5

PQU-Br-F

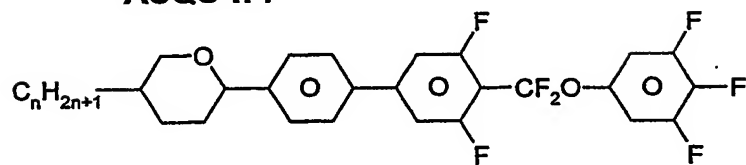
10

PUQU-F-F

15

IS-9003

20

ACQU-n-F

25

APUQU-n-F

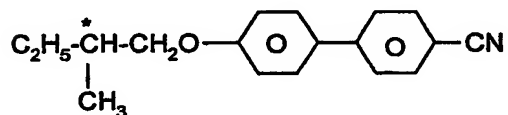
30

35

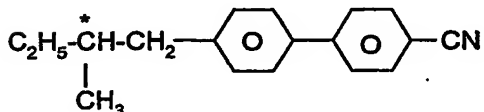
Tabelle C:

In der Tabelle C werden mögliche Dotierstoffe angegeben, die in der Regel den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden.

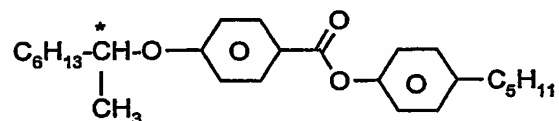
5

**C 15**

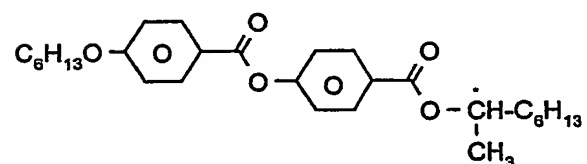
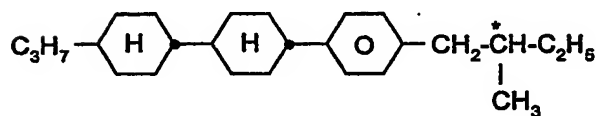
10

**CB 15**

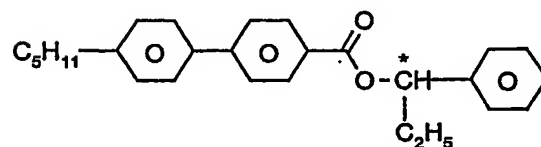
15

**CM 21**

20

**R/S-811**

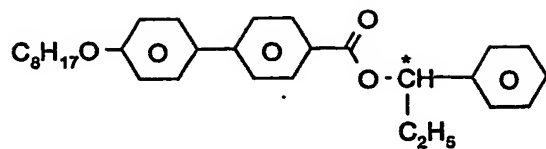
30

CM 44

35

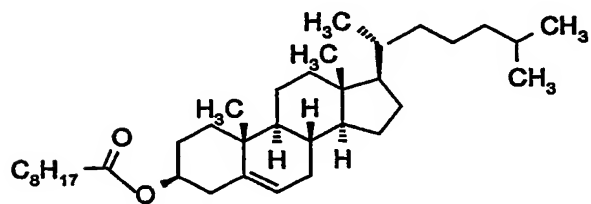
CM 45

- 45 -



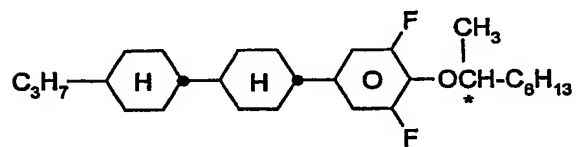
5

CM 47



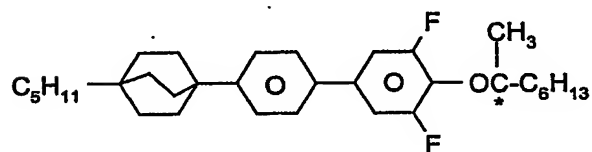
10

CN



15

R/S-2011



20

R/S-4011

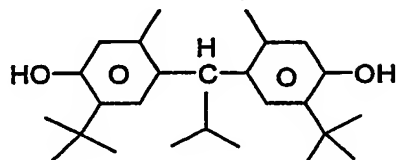
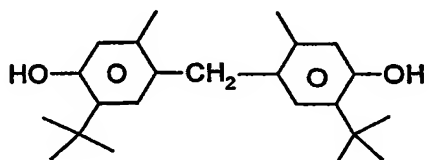
30

35

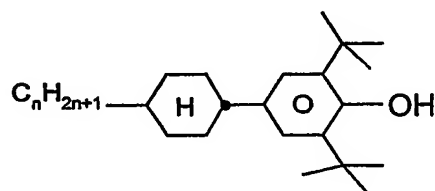
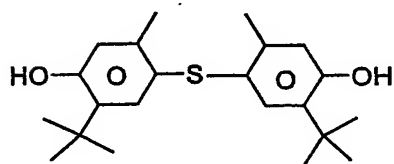
Tabelle D

Stabilisatoren, die beispielsweise den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden können, werden nachfolgend genannt.

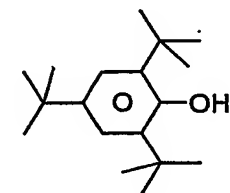
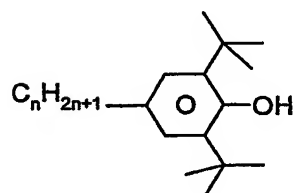
5



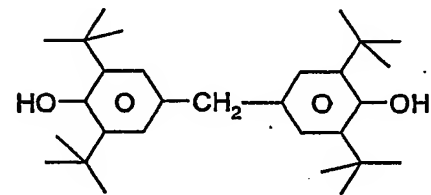
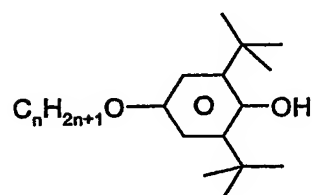
10



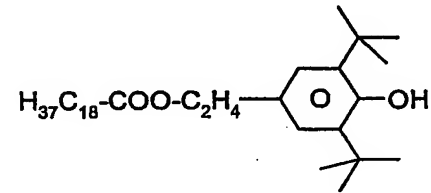
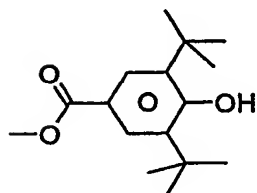
15



20

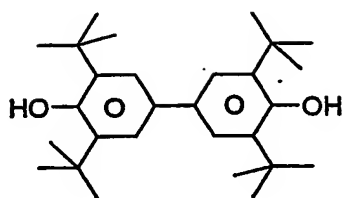


30

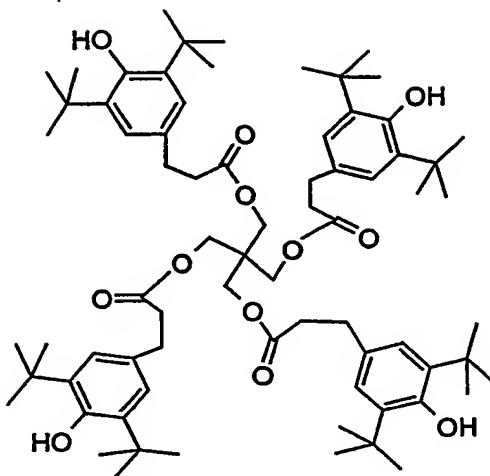


35

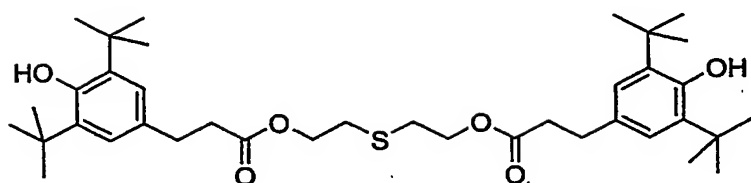
5



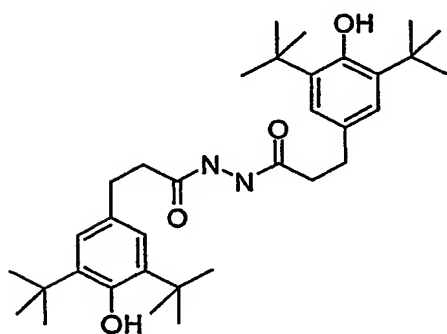
10



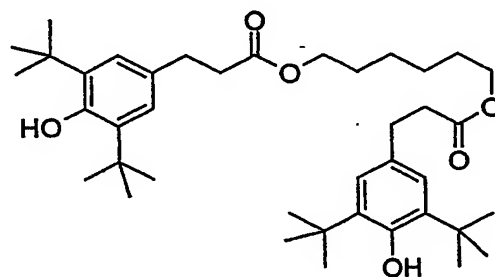
15



20

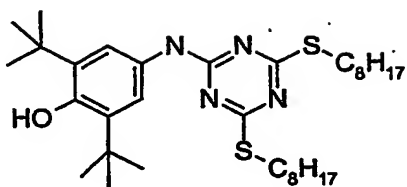


30

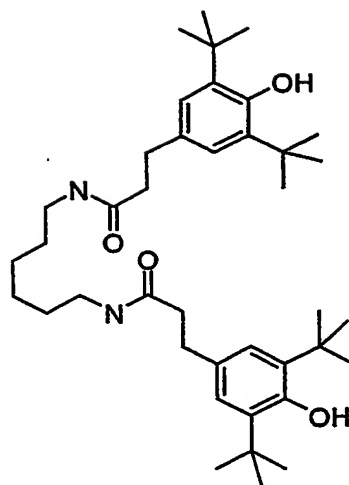


35

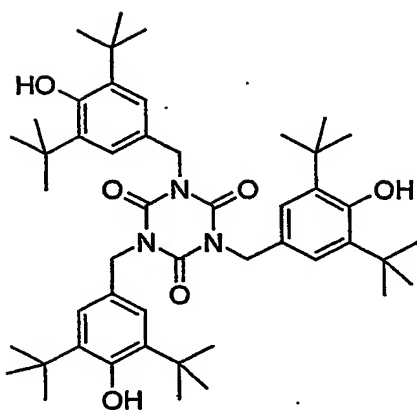
5



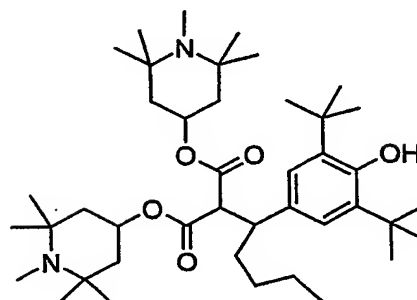
10



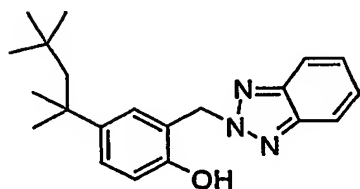
15



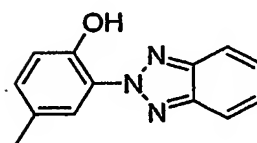
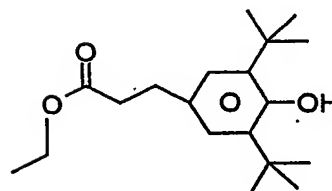
20



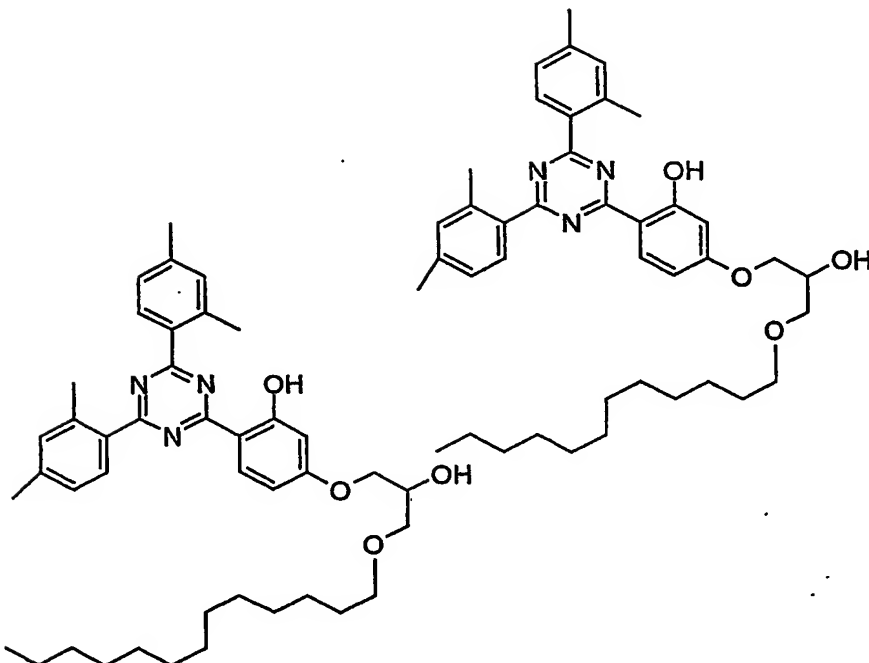
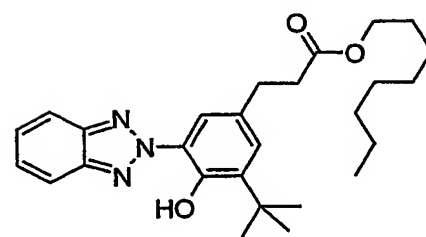
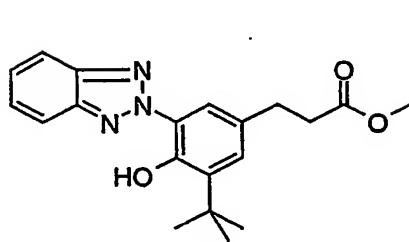
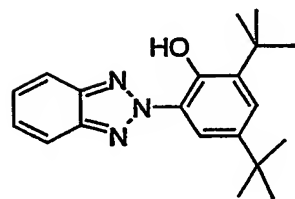
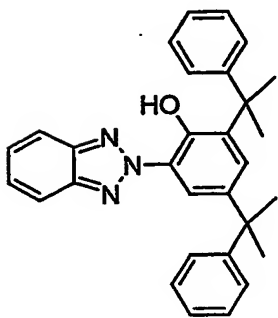
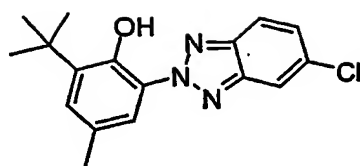
30



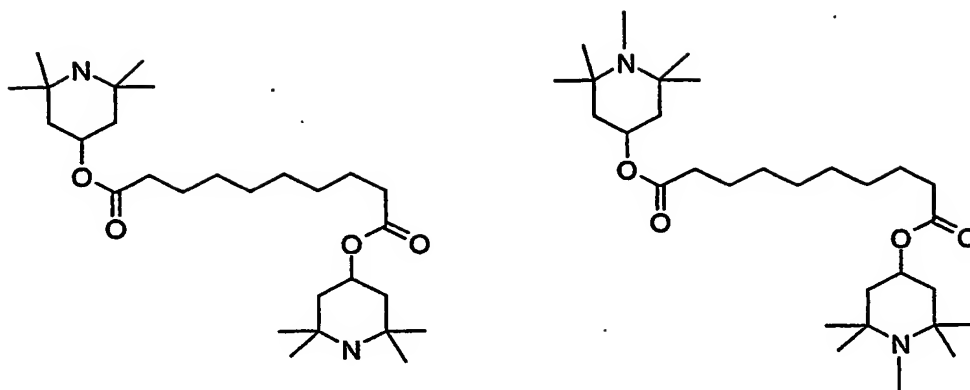
35



35



5



10

15

20

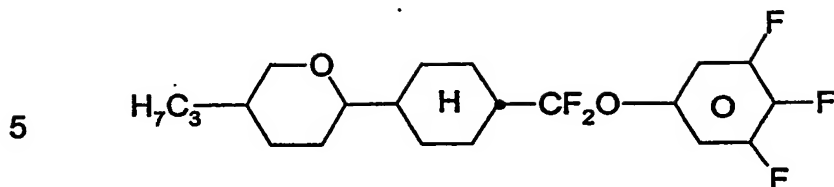
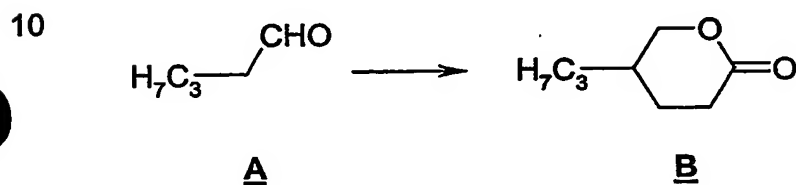
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20 °C), $\Delta \epsilon$ die dielektrische Anisotropie 1kHz, 20 °C), die Fließviskosität ν_{20} (mm²/sec) wurde bei 20 °C bestimmt. Die Rotationsviskosität γ_1 (mPa·s) wurde ebenfalls bei 20 °C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Dichlormethan, Diethylether, Methyl-tert. Butylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie. Folgende Abkürzungen werden verwendet:

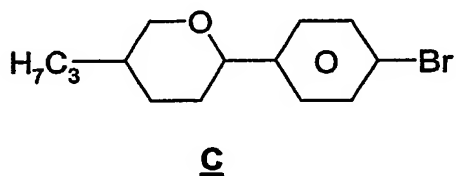
30

n-BuLi	1,6 molare Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
THF	Tetrahydrofuran
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
LDA	Lithiumdimethylamid

35

Beispiel 1**Schritt 1.1**

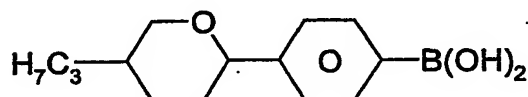
15 Die Herstellung von **B** erfolgt analog zu Lit. a) R. Baker, A. L. Boyes, C. J. Swain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1990**, 1415-1421; b) H. Hagiwara, T. Okabe, H. Ono, V. P. Kamat, T. Hoshi, T. Suzuku, M. Ando, *J Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **2002**, 895-900.

Schritt 1.2

30 Eine Lösung von 207 mmol 1,4-Dibrombenzol in 250 ml Diethylether wird bei -50 °C tropfenweise mit 207 mmol BuLi (15 % in Hexan) versetzt. Dann tropft man eine Lösung von 170 mmol **B** in 50 ml Diethylether bei derselben Temperatur zu, rührt 30 min nach, lässt auf 0 °C kommen und arbeitet wie üblich wässrig auf. Das Rohprodukt (51 g) wird in 400 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei -75 °C mit 400 mmol Triethylsilan versetzt. Man tropft 400 mmol Bortrifluorid-Etherat zu, wobei die Temperatur nicht über -70 °C steigen darf. Danach lässt man auf -10 °C kommen, hydrolysiert mit

ges. NaHCO_3 -Lösung und arbeitet wie üblich wässrig auf. Das Rohprodukt enthält die trans/cis-Isomere in einem Verhältnis 9:1. Man kristallisiert aus Pentan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ um.

5 **Schritt 1.3**



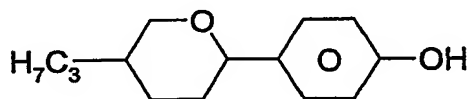
10

D

73 mmol **C** werden in 200 ml THF gelöst und auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Man tropft zuerst 73 mmol BuLi (15 % in Hexan) zu, gefolgt von 73 mmol Trimethylborat in 50 ml THF. Man lässt auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ kommen, stellt durch Zugabe von 2N HCl auf $\text{pH} = 2$ ein und arbeitet wässrig auf. Das Rohprodukt wird mit heißem Heptan digeriert und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert.

15

Schritt 1.4

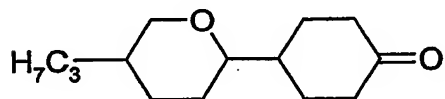


20

E

Eine Mischung von 60 mmol **D**, 300 ml Toluol, 120 mmol NaOH, 50 ml Wasser und 30 ml 30 % H_2O_2 wird 2 h bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Mischung wird mit 10 % HCl auf $\text{pH} = 2$ eingestellt und wässrig aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird aus Heptan umkristallisiert.

30 **Schritt 1.5**

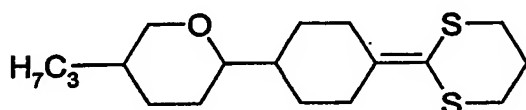


35

F

22 mmol **E** werden in 100 ml Xylol in Gegenwart von 1,5 g Wasser feuchtem 5 % Pd-C-Katalysator bei 5 bar und 130 °C für 27,5 h hydriert. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich. Man erhält ein farbloses Öl.

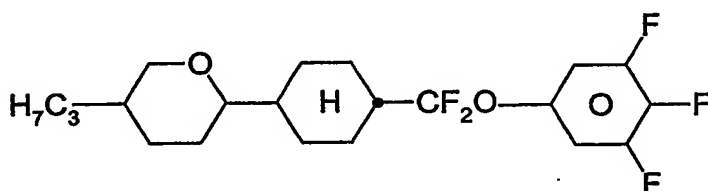
5 **Schritt 1.6**



10 **G**

Eine Lösung von 17 mmol 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian in 75 ml THF wird bei -70 °C mit 17 mmol BuLi (15 % in Hexan) versetzt. Man lässt innerhalb von 4 h auf 0 °C kommen, kühlt dann wieder auf -70 °C und tropft 17 mmol **E** in 25 ml THF zu, man lässt auf Raumtemperatur kommen, rührt 18 h nach und arbeitet wie üblich wässrig auf. Das Rohprodukt wird aus Heptan kristallisiert. Man erhält farblose Kristalle.

20 **Schritt 1.7**



30 **H**

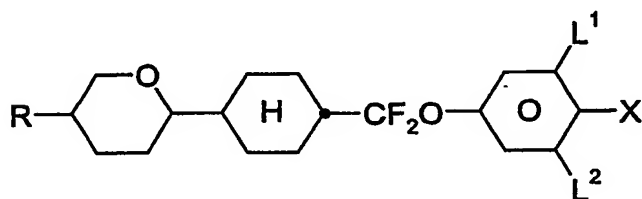
Eine Lösung von 6,12 mmol **G** in 50 ml CH₂Cl₂ wird bei -20 °C tropfenweise mit 6,27 mmol Trifluormethansulfonsäure versetzt. Man lässt für 30 min auf Raumtemperatur kommen und kühlt dann auf -70 °C. Nun werden zuerst eine Lösung von 9,1 mmol 3,4,4-Trifluorphenol und 10,1 mmol Triethylamin in 20 l CH₂Cl₂, 5 min später 31 mmol Triethylamin-Tris(hydrofluorid) zugegeben. Nach weiteren 5 min gibt man in kleinen Portionen eine Suspension von 31,5 mmol DBH (1,3-Dibrom-5,5-dimethyl-
35 hydanthoin) zu und rührt 1 h bei -70 °C nach. Man lässt auf -10 °C

kommen und gießt die Reaktionsmischung in 400 ml eiskalte NaOH. Man arbeitet wie üblich wässrig auf und reinigt das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Heptan/Toluol 3:2) und Kristallisation aus Pentan bei -70 °C. Man erhält farblose Kristalle: K 34 N 58,1 l.

5

Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel

10



hergestellt:

15

20

30

35

R	X	L ¹	L ²
H	F	H	H
CH ₃	F	H	H
C ₂ H ₅	F	H	H
n-C ₄ H ₉	F	H	H
n-C ₅ H ₁₁	F	H	H
n-C ₆ H ₁₃	F	H	H
H	F	F	H
CH ₃	F	F	H
C ₂ H ₅	F	F	H
n-C ₃ H ₇	F	F	H
n-C ₄ H ₉	F	F	H
n-C ₅ H ₁₁	F	F	H
n-C ₆ H ₁₃	F	F	H
H	F	F	F
CH ₃	F	F	F
C ₂ H ₅	F	F	F
n-C ₃ H ₇	F	F	F
n-C ₄ H ₉	F	F	F
n-C ₅ H ₁₁	F	F	F
n-C ₆ H ₁₃	F	F	F

	R	X	L ¹	L ²
	H	Cl	H	H
	CH ₃	Cl	H	H
	C ₂ H ₅	Cl	H	H
5	n-C ₃ H ₇	Cl	H	H
	n-C ₄ H ₉	Cl	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	Cl	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	Cl	H	H
	H	Cl	F	H
10	CH ₃	Cl	F	H
	C ₂ H ₅	Cl	F	H
	n-C ₃ H ₇	Cl	F	H
	n-C ₄ H ₉	Cl	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	Cl	F	H
15	n-C ₆ H ₁₃	Cl	F	H
	H	Cl	F	F
	CH ₃	Cl	F	F
	C ₂ H ₅	Cl	F	F
	n-C ₃ H ₇	Cl	F	F
20	n-C ₄ H ₉	Cl	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	Cl	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	Cl	F	F
	H	OCF ₃	H	H
	CH ₃	OCF ₃	H	H
	C ₂ H ₅	OCF ₃	H	H
	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	H	H
	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	H	H
30	H	OCF ₃	F	H
	CH ₃	OCF ₃	F	H
	C ₂ H ₅	OCF ₃	F	H
	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	F	H
	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	F	H
35	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	F	H

	R	X	L ¹	L ²
	H	OCF ₃	F	F
	CH ₃	OCF ₃	F	F
	C ₂ H ₅	OCF ₃	F	F
5	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	F	F
10	H	OCHF ₂	H	H
	CH ₃	OCHF ₂	H	H
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H	H
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	H	H
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	H	H
15	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	H	H
	H	OCHF ₂	F	H
	CH ₃	OCHF ₂	F	H
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	H
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	H
20	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	H
	H	OCHF ₂	F	F
	CH ₃	OCHF ₂	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	F
30	H	OCHF ₂ CF ₃	H	H
	CH ₃	OCHF ₂ CF ₃	H	H
	C ₂ H ₅	OCHF ₂ CF ₃	H	H
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂ CF ₃	H	H
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂ CF ₃	H	H
35	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂ CF ₃	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂ CF ₃	H	H

	R	X	L ¹	L ²
5	H	OCHF CF ₃	F	H
	CH ₃	OCHF CF ₃	F	H
	C ₂ H ₅	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₃ H ₇	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₄ H ₉	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF CF ₃	F	H
10	H	OCHF CF ₃	F	F
	CH ₃	OCHF CF ₃	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF CF ₃	F	F
15	H	OCHF CF ₃	H	H
	CH ₃	OCHF CF ₃	H	H
	C ₂ H ₅	OCHF CF ₃	H	H
	n-C ₃ H ₇	OCHF CF ₃	H	H
	n-C ₄ H ₉	OCHF CF ₃	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF CF ₃	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF CF ₃	H	H
20	H	OCHF CF ₃	F	H
	CH ₃	OCHF CF ₃	F	H
	C ₂ H ₅	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₃ H ₇	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₄ H ₉	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF CF ₃	F	H
30	H	OCHF CF ₃	F	F
	CH ₃	OCHF CF ₃	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF CF ₃	F	F
35	H	OCHF CF ₃	F	F
	CH ₃	OCHF CF ₃	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF CF ₃	F	F

	R	X	L ¹	L ²
5	H	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	H	H
	CH ₃	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	H	H
	C ₂ H ₅	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	H	H
	n-C ₃ H ₇	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	H	H
	n-C ₄ H ₉	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	H	H
10	H	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	H
	CH ₃	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	H
	C ₂ H ₅	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	H
	n-C ₃ H ₇	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	H
	n-C ₄ H ₉	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	H
15	H	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	F
	CH ₃	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	F
	C ₂ H ₅	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	F
20	H	NCS	H	H
	CH ₃	NCS	H	H
	C ₂ H ₅	NCS	H	H
	n-C ₃ H ₇	NCS	H	H
	n-C ₄ H ₉	NCS	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	NCS	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	NCS	H	H
30	H	NCS	F	H
	CH ₃	NCS	F	H
	C ₂ H ₅	NCS	F	H
	n-C ₃ H ₇	NCS	F	H
	n-C ₄ H ₉	NCS	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	NCS	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	NCS	F	H
35	H	NCS	F	H
	CH ₃	NCS	F	H
	C ₂ H ₅	NCS	F	H
	n-C ₃ H ₇	NCS	F	H
	n-C ₄ H ₉	NCS	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	NCS	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	NCS	F	H

	R	X	L ¹	L ²
5	H	NCS	F	F
	CH ₃	NCS	F	F
	C ₂ H ₅	NCS	F	F
	n-C ₃ H ₇	NCS	F	F
	n-C ₄ H ₉	NCS	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	NCS	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	NCS	F	F
10	H	C ₂ F ₅	H	H
	CH ₃	C ₂ F ₅	H	H
	C ₂ H ₅	C ₂ F ₅	H	H
	n-C ₃ H ₇	C ₂ F ₅	H	H
	n-C ₄ H ₉	C ₂ F ₅	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ F ₅	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ F ₅	H	H
15	H	C ₂ F ₅	F	H
	CH ₃	C ₂ F ₅	F	H
	C ₂ H ₅	C ₂ F ₅	F	H
	n-C ₃ H ₇	C ₂ F ₅	F	H
	n-C ₄ H ₉	C ₂ F ₅	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ F ₅	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ F ₅	F	H
20	H	C ₂ F ₅	F	F
	CH ₃	C ₂ F ₅	F	F
	C ₂ H ₅	C ₂ F ₅	F	F
	n-C ₃ H ₇	C ₂ F ₅	F	F
	n-C ₄ H ₉	C ₂ F ₅	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ F ₅	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ F ₅	F	F
30	H	C ₃ H ₇	H	H
	CH ₃	C ₃ H ₇	H	H
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	H	H
35	H	C ₃ H ₇	H	H
	CH ₃	C ₃ H ₇	H	H
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	H	H

	R	X	L ¹	L ²
5	H	C ₃ H ₇	F	H
	CH ₃	C ₃ H ₇	F	H
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	F	H
	n-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	F	H
	n-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	F	H
10	H	C ₃ H ₇	F	F
	CH ₃	C ₃ H ₇	F	F
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	F	F
15	H	SF ₅	H	H
	CH ₃	SF ₅	H	H
	C ₂ H ₅	SF ₅	H	H
	n-C ₃ H ₇	SF ₅	H	H
	n-C ₄ H ₉	SF ₅	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	SF ₅	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	SF ₅	H	H
20	H	SF ₅	F	H
	CH ₃	SF ₅	F	H
	C ₂ H ₅	SF ₅	F	H
	n-C ₃ H ₇	SF ₅	F	H
	n-C ₄ H ₉	SF ₅	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	SF ₅	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	SF ₅	F	H
30	H	SF ₅	F	F
	CH ₃	SF ₅	F	F
	C ₂ H ₅	SF ₅	F	F
	n-C ₃ H ₇	SF ₅	F	F
	n-C ₄ H ₉	SF ₅	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	SF ₅	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	SF ₅	F	F
35	H	SF ₅	F	F
	CH ₃	SF ₅	F	F
	C ₂ H ₅	SF ₅	F	F
	n-C ₃ H ₇	SF ₅	F	F
	n-C ₄ H ₉	SF ₅	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	SF ₅	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	SF ₅	F	F

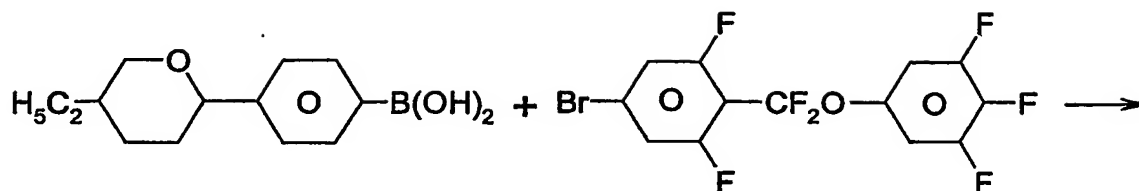
	R	X	L ¹	L ²
	H	CN	H	H
	CH ₃	CN	H	H
5	C ₂ H ₅	CN	H	H
	n-C ₃ H ₇	CN	H	H
	n-C ₄ H ₉	CN	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	CN	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	CN	H	H
10	H	CN	F	H
	CH ₃	CN	F	H
	C ₂ H ₅	CN	F	H
	n-C ₃ H ₇	CN	F	H
	n-C ₄ H ₉	CN	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	CN	F	H
15	n-C ₆ H ₁₃	CN	F	H
	H	CN	F	F
	CH ₃	CN	F	F
	C ₂ H ₅	CN	F	F
	n-C ₃ H ₇	CN	F	F
20	n-C ₄ H ₉	CN	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	CN	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	CN	F	F

30

35

Beispiel 2Schritt 2.1

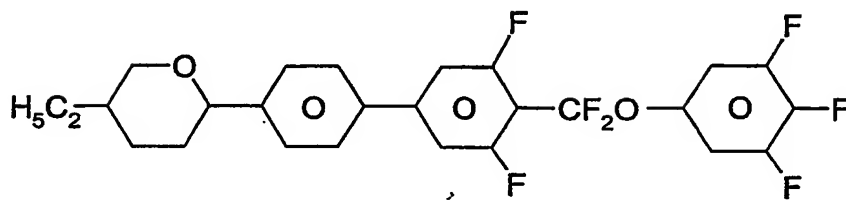
5



10

IJ

15

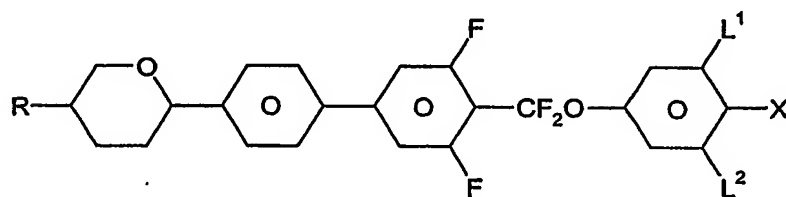
K

20

Eine Mischung aus 50 mmol I, 50 mmol J, 2,5 mmol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 300 ml Toluol und 300 ml Na-Boratpuffer (pH=9) wird 18 h bei 80 °C gerührt. Man gießt die Mischung in 500 ml 0,1 N HCl, extrahiert das Produkt mit CH_2Cl_2 , trocknet über Na_2SO_4 und rotiert zur Trockene ein. Das Rohprodukt wird in n-Heptan über Kieselgel chromatographiert und anschließend zweimal bei -20 °C aus n-Heptan umkristallisiert. K 77 N 90,8 I; $\Delta n = 0,1493$; $\Delta \varepsilon = 27,3$

Analog werden folgenden Verbindungen der Formel

30



35

hergestellt:

	R	X	L ¹	L ²
5	H	F	H	H
	CH ₃	F	H	H
	C ₂ H ₅	F	H	H
	C ₃ H ₇	F	H	H
	n-C ₄ H ₉	F	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	F	H	H
10	n-C ₆ H ₁₃	F	H	H
	H	F	F	H
	CH ₃	F	F	H
	C ₂ H ₅	F	F	H
	n-C ₃ H ₇	F	F	H
	n-C ₄ H ₉	F	F	H
15	n-C ₅ H ₁₁	F	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	F	F	H
	H	F	F	F
	CH ₃	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	F	F	F
	n-C ₄ H ₉	F	F	F
20	n-C ₅ H ₁₁	F	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	F	F	F
	H	Cl	H	H
	CH ₃	Cl	H	H
	C ₂ H ₅	Cl	H	H
	n-C ₃ H ₇	Cl	H	H
25	n-C ₄ H ₉	Cl	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	Cl	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	Cl	H	H
	H	Cl	F	H
	CH ₃	Cl	F	H
	C ₂ H ₅	Cl	F	H
30	n-C ₃ H ₇	Cl	F	H
	n-C ₄ H ₉	Cl	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	Cl	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	Cl	F	H
	H	Cl	F	F
	CH ₃	Cl	F	F

	R	X	L ¹	L ²
5	CH ₃	Cl	F	F
	C ₂ H ₅	Cl	F	F
	n-C ₃ H ₇	Cl	F	F
	n-C ₄ H ₉	Cl	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	Cl	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	Cl	F	F
10	H	OCF ₃	H	H
	CH ₃	OCF ₃	H	H
	C ₂ H ₅	OCF ₃	H	H
	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	H	H
	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	H	H
15	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	H	H
	H	OCF ₃	F	H
	CH ₃	OCF ₃	F	H
	C ₂ H ₅	OCF ₃	F	H
	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	F	H
	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	F	H
20	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	F	H
	H	OCF ₃	F	F
	CH ₃	OCF ₃	F	F
	C ₂ H ₅	OCF ₃	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	F	F
30	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	F	F
	H	OCHF ₂	H	H
	CH ₃	OCHF ₂	H	H
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H	H
35	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	H	H
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	H	H
	H	OCHF ₂	F	H

	R	X	L ¹	L ²
5	CH ₃	OCHF ₂	F	H
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	H
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	H
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	H
10	H	OCHF ₂	F	F
	CH ₃	OCHF ₂	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	F
15	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	F
	H	OCHF ₂	F	F
	CH ₃	OCHF ₂	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	F
20	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	F
	H	OCHF ₂	F	F
	CH ₃	OCHF ₂	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	F
25	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	F
	H	OCHF ₂	F	F
	CH ₃	OCHF ₂	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	F
30	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	F
	H	OCHF ₂	F	F
	CH ₃	OCHF ₂	F	F
35	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	F
	H	OCHF ₂	F	F

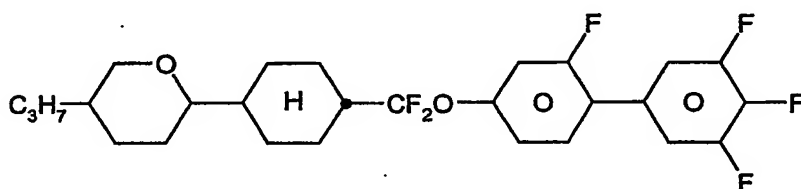
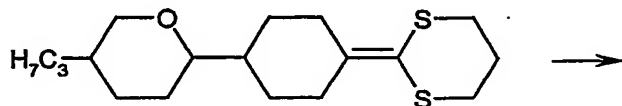
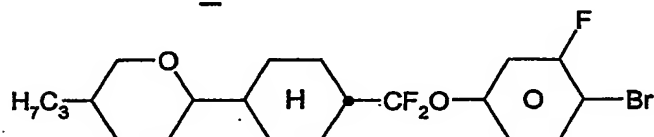
	R	X	L ¹	L ²
5	CH ₃	OCHF CF ₃	H	H
	C ₂ H ₅	OCHF CF ₃	H	H
	n-C ₃ H ₇	OCHF CF ₃	H	H
	n-C ₄ H ₉	OCHF CF ₃	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF CF ₃	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF CF ₃	H	H
	H	OCHF CF ₃	F	H
10	CH ₃	OCHF CF ₃	F	H
	C ₂ H ₅	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₃ H ₇	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₄ H ₉	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF CF ₃	F	H
	H	OCHF CF ₃	F	F
15	CH ₃	OCHF CF ₃	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF CF ₃	F	F
	H	OCF ₂ CHF CF ₃	H	H
20	CH ₃	OCF ₂ CHF CF ₃	H	H
	C ₂ H ₅	OCF ₂ CHF CF ₃	H	H
	n-C ₃ H ₇	OCF ₂ CHF CF ₃	H	H
	n-C ₄ H ₉	OCF ₂ CHF CF ₃	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₂ CHF CF ₃	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₂ CHF CF ₃	H	H
	H	OCF ₂ CHF CF ₃	F	H
30	CH ₃	OCF ₂ CHF CF ₃	F	H
	C ₂ H ₅	OCF ₂ CHF CF ₃	F	H
	n-C ₃ H ₇	OCF ₂ CHF CF ₃	F	H
	n-C ₄ H ₉	OCF ₂ CHF CF ₃	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₂ CHF CF ₃	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₂ CHF CF ₃	F	H
	H	OCF ₂ CHF CF ₃	F	F
35	CH ₃	OCF ₂ CHF CF ₃	F	H
	C ₂ H ₅	OCF ₂ CHF CF ₃	F	H
	n-C ₃ H ₇	OCF ₂ CHF CF ₃	F	H
	n-C ₄ H ₉	OCF ₂ CHF CF ₃	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₂ CHF CF ₃	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₂ CHF CF ₃	F	H
	H	OCF ₂ CHF CF ₃	F	F

	R	X	L ¹	L ²
5	CH ₃	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	F
	C ₂ H ₅	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	F	F
10	H	NCS	H	H
	CH ₃	NCS	H	H
	C ₂ H ₅	NCS	H	H
	n-C ₃ H ₇	NCS	H	H
	n-C ₄ H ₉	NCS	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	NCS	H	H
15	n-C ₆ H ₁₃	NCS	H	H
	H	NCS	F	H
	CH ₃	NCS	F	H
	C ₂ H ₅	NCS	F	H
	n-C ₃ H ₇	NCS	F	H
	n-C ₄ H ₉	NCS	F	H
20	n-C ₅ H ₁₁	NCS	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	NCS	F	H
	H	NCS	F	F
	CH ₃	NCS	F	F
	C ₂ H ₅	NCS	F	F
	n-C ₃ H ₇	NCS	F	F
25	n-C ₄ H ₉	NCS	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	NCS	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	NCS	F	F
	H	C ₂ F ₅	H	H
	CH ₃	C ₂ F ₅	H	H
	C ₂ H ₅	C ₂ F ₅	H	H
30	n-C ₃ H ₇	C ₂ F ₅	H	H
	n-C ₄ H ₉	C ₂ F ₅	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ F ₅	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ F ₅	H	H
	H	C ₂ F ₅	F	H

	R	X	L ¹	L ²
5	CH ₃	C ₂ F ₅	F	H
	C ₂ H ₅	C ₂ F ₅	F	H
	n-C ₃ H ₇	C ₂ F ₅	F	H
	n-C ₄ H ₉	C ₂ F ₅	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ F ₅	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ F ₅	F	H
	H	C ₂ F ₅	F	F
10	CH ₃	C ₂ F ₅	F	F
	C ₂ H ₅	C ₂ F ₅	F	F
	n-C ₃ H ₇	C ₂ F ₅	F	F
	n-C ₄ H ₉	C ₂ F ₅	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ F ₅	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ F ₅	F	F
	H	C ₃ H ₇	H	H
15	CH ₃	C ₃ H ₇	H	H
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	H	H
	H	C ₃ H ₇	F	H
20	CH ₃	C ₃ H ₇	F	H
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	F	H
	n-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	F	H
	n-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	F	H
	H	C ₃ H ₇	F	F
30	CH ₃	C ₃ H ₇	F	F
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	F	F
	H	C ₃ H ₇	F	F
35	CH ₃	C ₃ H ₇	F	F
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	F	F
	H	SF ₅	H	H

	R	X	L ¹	L ²
5	CH ₃	SF ₅	H	H
	C ₂ H ₅	SF ₅	H	H
	n-C ₃ H ₇	SF ₅	H	H
	n-C ₄ H ₉	SF ₅	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	SF ₅	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	SF ₅	H	H
	H	SF ₅	F	H
10	CH ₃	SF ₅	F	H
	C ₂ H ₅	SF ₅	F	H
	n-C ₃ H ₇	SF ₅	F	H
	n-C ₄ H ₉	SF ₅	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	SF ₅	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	SF ₅	F	H
	H	SF ₅	F	F
15	CH ₃	SF ₅	F	F
	C ₂ H ₅	SF ₅	F	F
	n-C ₃ H ₇	SF ₅	F	F
	n-C ₄ H ₉	SF ₅	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	SF ₅	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	SF ₅	F	F
	H	CN	H	H
20	CH ₃	CN	H	H
	C ₂ H ₅	CN	H	H
	n-C ₃ H ₇	CN	H	H
	n-C ₄ H ₉	CN	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	CN	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	CN	H	H
	H	CN	F	H
30	CH ₃	CN	F	H
	C ₂ H ₅	CN	F	H
	n-C ₃ H ₇	CN	F	H
	n-C ₄ H ₉	CN	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	CN	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	CN	F	H
	H	CN	F	F
35	CH ₃	CN	F	H
	C ₂ H ₅	CN	F	H
	n-C ₃ H ₇	CN	F	H
	n-C ₄ H ₉	CN	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	CN	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	CN	F	H
	H	CN	F	F

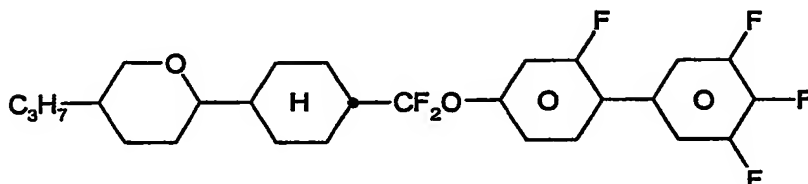
R	X	L ¹	L ²
CH ₃	CN	F	F
C ₂ H ₅	CN	F	F
n-C ₃ H ₇	CN	F	F
n-C ₄ H ₉	CN	F	F
n-C ₅ H ₁₁	CN	F	F
n-C ₆ H ₁₃	CN	F	F

Beispiel 3Schritt 3.1LM

Eine Lösung von 61,2 mmol L in 500 ml CH₂Cl₂ wird bei -20 °C tropfenweise mit 62,7 mmol Trifluormethansulfonsäure versetzt. Man lässt für 30 min auf Raumtemperatur kommen und kühlt dann auf -70 °C. Nun werden zuerst eine Lösung von 91 mmol 4-Brom-3-fluorphenol und 101 mmol Triethylamin in 200 ml CH₂Cl₂, 5 min später 310 mmol Triethylamin-Tris(hydrofluorid) zugegeben. Nach weiteren 5 min gibt man in kleinen Portionen eine Suspension von 315 mmol 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydanthoin zu und rührt 1 h bei -70 °C nach. Man lässt auf -10 °C kommen und gießt die Reaktionsmischung in eiskalte NaOH. Man arbeitet wie üblich wässrig auf und reinigt das Rohprodukt durch Chromatographie

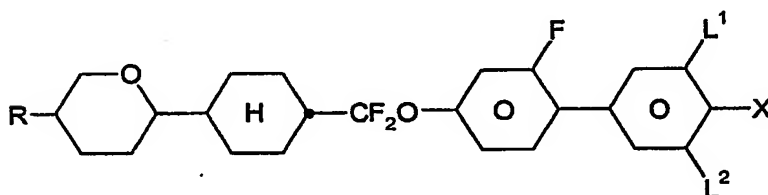
an Kieselgel (Heptan/MTB-Ether 4:1) und Kristallisation aus Ethanol bei -20 °C.

Schritt 3.2



Eine Mischung aus 50 mmol **M**, 50 mmol 3,4,5-Trifluorbenzolboronsäure, 2,5 mmol Pd(PPh₃)₄, 300 ml Toluol und 300 ml Na-Boratpuffer (pH=9) wird 18 h bei 80 °C gerührt. Man gießt die Mischung in 500 ml 0,1 N HCl, extrahiert das Produkt mit CH₂Cl₂, trocknet über Na₂SO₄ und rotiert zur Trockene ein. Das Rohprodukt wird in n-Heptan über Kieselgel chromatographiert und anschließend bei -20 °C aus n-Heptan umkristallisiert. K 61 N 191,8°; Δn = 0,1220; Δε = 19,1

Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel



hergestellt:

	R	X	L ¹	L ²
30	H	F	H	H
	CH ₃	F	H	H
	C ₂ H ₅	F	H	H
	n-C ₄ H ₉	F	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	F	H	H
35	n-C ₆ H ₁₃	F	H	H
	H	F	F	H

	R	X	L ¹	L ²
5	CH ₃	F	F	H
	C ₂ H ₅	F	F	H
	n-C ₃ H ₇	F	F	H
	n-C ₄ H ₉	F	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	F	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	F	F	H
	H	F	F	F
10	CH ₃	F	F	F
	C ₂ H ₅	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	F	F	F
	n-C ₄ H ₉	F	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	F	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	F	F	F
	H	Cl	H	H
15	CH ₃	Cl	H	H
	C ₂ H ₅	Cl	H	H
	n-C ₃ H ₇	Cl	H	H
	n-C ₄ H ₉	Cl	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	Cl	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	Cl	H	H
	H	Cl	F	H
20	CH ₃	Cl	F	H
	C ₂ H ₅	Cl	F	H
	n-C ₃ H ₇	Cl	F	H
	n-C ₄ H ₉	Cl	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	Cl	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	Cl	F	H
	H	Cl	F	F
30	CH ₃	Cl	F	F
	C ₂ H ₅	Cl	F	F
	n-C ₃ H ₇	Cl	F	F
	n-C ₄ H ₉	Cl	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	Cl	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	Cl	F	F
	H	Cl	F	F
35	CH ₃	Cl	F	F
	C ₂ H ₅	Cl	F	F
	n-C ₃ H ₇	Cl	F	F
	n-C ₄ H ₉	Cl	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	Cl	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	Cl	F	F
	H	OCF ₃	H	H

	R	X	L ¹	L ²
5	CH ₃	OCF ₃	H	H
	C ₂ H ₅	OCF ₃	H	H
	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	H	H
	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	H	H
10	H	OCF ₃	F	H
	CH ₃	OCF ₃	F	H
	C ₂ H ₅	OCF ₃	F	H
	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	F	H
	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	F	H
15	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	F	H
	H	OCF ₃	F	F
	CH ₃	OCF ₃	F	F
	C ₂ H ₅	OCF ₃	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	F	F
20	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	F	F
	H	OCHF ₂	H	H
	CH ₃	OCHF ₂	H	H
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H	H
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	H	H
30	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	H	H
	H	OCHF ₂	F	H
	CH ₃	OCHF ₂	F	H
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	H
35	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	H
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	H
	H	OCHF ₂	F	F

	R	X	L ¹	L ²
	CH ₃	OCHF ₂	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	F
5	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	F
	H	OCHF ₂	F	F
	CH ₃	OCHF ₂	F	F
10	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	F
	H	OCHF ₂	F	F
15	CH ₃	OCHF ₂	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	F
	H	OCHF ₂	F	F
20	CH ₃	OCHF ₂	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	F
	H	OCHF ₂	F	F
25	CH ₃	OCHF ₂	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	F
	H	OCHF ₂	F	F
30	CH ₃	OCHF ₂	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	F
	H	OCHF ₂	F	F
35	CH ₃	OCHF ₂	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F	F
	H	OCHF ₂	F	F

	R	X	L ¹	L ²
5	CH ₃	OCHF CF ₃	F	H
	C ₂ H ₅	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₃ H ₇	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₄ H ₉	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF CF ₃	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF CF ₃	F	H
10	H	OCHF CF ₃	F	F
	CH ₃	OCHF CF ₃	F	F
	C ₂ H ₅	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₃ H ₇	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCHF CF ₃	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF CF ₃	F	F
15	n-C ₆ H ₁₃	OCHF CF ₃	F	F
	H	OCF ₂ CH FCF ₃	H	H
	CH ₃	OCF ₂ CH FCF ₃	H	H
	C ₂ H ₅	OCF ₂ CH FCF ₃	H	H
	n-C ₃ H ₇	OCF ₂ CH FCF ₃	H	H
	n-C ₄ H ₉	OCF ₂ CH FCF ₃	H	H
20	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₂ CH FCF ₃	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₂ CH FCF ₃	H	H
	H	OCF ₂ CH FCF ₃	F	H
	CH ₃	OCF ₂ CH FCF ₃	F	H
	C ₂ H ₅	OCF ₂ CH FCF ₃	F	H
	n-C ₃ H ₇	OCF ₂ CH FCF ₃	F	H
30	n-C ₄ H ₉	OCF ₂ CH FCF ₃	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₂ CH FCF ₃	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₂ CH FCF ₃	F	H
	H	OCF ₂ CH FCF ₃	F	F
	CH ₃	OCF ₂ CH FCF ₃	F	F
	C ₂ H ₅	OCF ₂ CH FCF ₃	F	F
35	n-C ₃ H ₇	OCF ₂ CH FCF ₃	F	F
	n-C ₄ H ₉	OCF ₂ CH FCF ₃	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₂ CH FCF ₃	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₂ CH FCF ₃	F	F
	H	NCS	H	H

	R	X	L ¹	L ²
5	CH ₃	NCS	H	H
	C ₂ H ₅	NCS	H	H
	n-C ₃ H ₇	NCS	H	H
	n-C ₄ H ₉	NCS	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	NCS	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	NCS	H	H
10	H	NCS	F	H
	CH ₃	NCS	F	H
	C ₂ H ₅	NCS	F	H
	n-C ₃ H ₇	NCS	F	H
	n-C ₄ H ₉	NCS	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	NCS	F	H
15	n-C ₆ H ₁₃	NCS	F	H
	H	NCS	F	F
	CH ₃	NCS	F	F
	C ₂ H ₅	NCS	F	F
	n-C ₃ H ₇	NCS	F	F
	n-C ₄ H ₉	NCS	F	F
20	n-C ₅ H ₁₁	NCS	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	NCS	F	F
	H	C ₂ F ₅	H	H
	CH ₃	C ₂ F ₅	H	H
	C ₂ H ₅	C ₂ F ₅	H	H
	n-C ₃ H ₇	C ₂ F ₅	H	H
30	n-C ₄ H ₉	C ₂ F ₅	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ F ₅	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ F ₅	H	H
	H	C ₂ F ₅	F	H
	CH ₃	C ₂ F ₅	F	H
	C ₂ H ₅	C ₂ F ₅	F	H
35	n-C ₃ H ₇	C ₂ F ₅	F	H
	n-C ₄ H ₉	C ₂ F ₅	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ F ₅	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ F ₅	F	H
	H	C ₂ F ₅	F	F

	R	X	L ¹	L ²
5	CH ₃	C ₂ F ₅	F	F
	C ₂ H ₅	C ₂ F ₅	F	F
	n-C ₃ H ₇	C ₂ F ₅	F	F
	n-C ₄ H ₉	C ₂ F ₅	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ F ₅	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ F ₅	F	F
10	H	C ₃ H ₇	H	H
	CH ₃	C ₃ H ₇	H	H
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	H	H
15	n-C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	H	H
	H	C ₃ H ₇	F	H
	CH ₃	C ₃ H ₇	F	H
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	F	H
	n-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	F	H
	n-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	F	H
20	n-C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	F	H
	H	C ₃ H ₇	F	F
	CH ₃	C ₃ H ₇	F	F
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	F	F
30	n-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	F	F
	H	SF ₅	H	H
	CH ₃	SF ₅	H	H
	C ₂ H ₅	SF ₅	H	H
35	n-C ₃ H ₇	SF ₅	H	H
	n-C ₄ H ₉	SF ₅	H	H
	n-C ₅ H ₁₁	SF ₅	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	SF ₅	H	H
	H	SF ₅	F	H

	R	X	L ¹	L ²
5	CH ₃	SF ₅	F	H
	C ₂ H ₅	SF ₅	F	H
	n-C ₃ H ₇	SF ₅	F	H
	n-C ₄ H ₉	SF ₅	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	SF ₅	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	SF ₅	F	H
10	H	SF ₅	F	F
	CH ₃	SF ₅	F	F
	C ₂ H ₅	SF ₅	F	F
	n-C ₃ H ₇	SF ₅	F	F
	n-C ₄ H ₉	SF ₅	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	SF ₅	F	F
15	n-C ₆ H ₁₃	SF ₅	F	F
	H	CN	H	H
	CH ₃	CN	H	H
	C ₂ H ₅	CN	H	H
	n-C ₃ H ₇	CN	H	H
	n-C ₄ H ₉	CN	H	H
20	n-C ₅ H ₁₁	CN	H	H
	n-C ₆ H ₁₃	CN	H	H
	H	CN	F	H
	CH ₃	CN	F	H
	C ₂ H ₅	CN	F	H
	n-C ₃ H ₇	CN	F	H
25	n-C ₄ H ₉	CN	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	CN	F	H
	n-C ₆ H ₁₃	CN	F	H
	H	CN	F	F
	CH ₃	CN	F	F
	C ₂ H ₅	CN	F	F
30	n-C ₃ H ₇	CN	F	F
	n-C ₄ H ₉	CN	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	CN	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	CN	F	F
	H	CN	F	F
	CH ₃	CN	F	F
35	C ₂ H ₅	CN	F	F
	n-C ₃ H ₇	CN	F	F
	n-C ₄ H ₉	CN	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	CN	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	CN	F	F
	H	CN	F	F

MischungsbeispieleBeispiel M1

5	CCH-5CF ₃	3,00 %	Klärpunkt [°C]:	+80,0
	CCP-1F.F.F	3,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0660
	CCP-2F.F.F	8,00 %	$\Delta \epsilon$ [kHz, 20 °C]:	+10,4
	CCP-3F.F.F	8,00 %	$d \cdot \Delta n$ [20 °C, μm]:	0,50
	CCP-5F.F.F	5,00 %	Verdrillung [°]:	90
10	CCP-20CF ₃ .F	8,00 %	V_{10} [V]:	1,31
	CCP-50CF ₃ .F	8,00 %		
	CCOC-3-3	2,00 %		
	CCOC-4-3	2,00 %		
	CCQU-2-F	10,00 %		
15	CCQU-3-F	12,00 %		
	CCQU-5-F	8,00 %		
	ACQU-3-F	15,00 %		
	CCH-301	3,00 %		
	CCH-501	5,00 %		
20				

Beispiel M2

	CCH-501	7,00 %	Klärpunkt [°C]:	+88,5
	CCH-5CF ₃	7,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0657
	CCP-2F.F.F	4,00 %	$\Delta \epsilon$ [kHz, 20 °C]:	+9,9
	CCP-3F.F.F	7,00 %	$d \cdot \Delta n$ [20 °C, μm]:	0,50
	CCP-5F.F.F	5,00 %	Verdrillung [°]:	90
	CCP-30CF ₃ .F	8,00 %	V_{10} [V]:	1,45
	CCP-50CF ₃ .F	8,00 %		
30	CCOC-3-3	3,00 %		
	CCOC-3-5	2,00 %		
	CCOC-4-3	4,00 %		
	CCQU-2-F	10,00 %		
	CCQU-3-F	12,00 %		
35	CCQU-5-F	8,00 %		
	ACQU-3-F	15,00 %		

Beispiel M3

5	CCH-301	7,00 %	Klärpunkt [°C]:	+81,0
	CCH-501	10,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0608
	OCH-5CF ₃	2,00 %	$\Delta \varepsilon$ [kHz, 20 °C]:	+8,4
	CCP-2F.F.F	9,00 %	$d \cdot \Delta n$ [20 °C, μm]:	0,50
	CCP-3F.F.F	4,00 %	Verdrillung [°]:	90
10	CCP-5F.F.F	4,00 %	V_{10} [V]:	1,49
	CCP-30CF ₃ .F	2,00 %		
	CCP-50CF ₃ .F	4,00 %		
	CCOC-3-3	3,00 %		
	CCOC-3-5	2,00 %		
15	CCOC-4-3	4,00 %		
	ACQU-3-F	15,00 %		
	CCQU-2-F	10,00 %		
	CCQU-3-F	12,00 %		
	CCQU-5-F	8,00 %		
20	CCH-35	4,00 %		

Beispiel M4

5	CCP-1F.F.F	4,00 %	Klärpunkt [°C]:	+79,0
	CCP-2F.F.F	10,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0808
	CCP-3F.F.F	9,00 %	$\Delta \varepsilon$ [kHz, 20 °C]:	+15,5
	CCP-5F.F.F	5,00 %	$d \cdot \Delta n$ [20 °C, μm]:	0,50
	CCP-30CF ₃ .F	5,00 %	Verdrillung [°]:	90
30	CCP-50CF ₃ .F	7,00 %	γ_1 [20 °C, mPa·s]:	150
	PUQU-2-F	5,00 %	V_{10} [V]:	0,98
	PUQU-3-F	5,00 %		
	CCQU-2-F	11,00 %		
	CCQU-3-F	12,00 %		
35	CCQU-5-F	8,00 %		
	CCGU-3-F	4,00 %		
	ACQU-3-F	15,00 %		

Beispiel M5

5	BCH-3F.F	10,80 %	Klärpunkt [°C]:	+89,0
	BCH-5F.F	9,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0930
	ECCP-30CF ₂	4,50 %	$\Delta \epsilon$ [kHz, 20 °C]:	+6,2
	ECCP-50CF ₃	4,50 %		
	CBC-33F	1,80 %		
10	CBC-53F	1,80 %		
	CBC-55F	1,80 %		
	PCH-6F	7,20 %		
	PCH-7F	5,40 %		
	CCP-20CF ₃	7,20 %		
15	CCP-30CF ₃	10,80 %		
	CCP-40CF ₃	6,30 %		
	CCP-50CF ₃	9,90 %		
	PCH-5F	9,00 %		
	ACQU-3-F	10,00 %		

Beispiel M6

20	CCH-35	3,00 %	Klärpunkt [°C]:	+81,0
	CC-3-V1	4,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0912
	CCP-1F.F.F	10,00 %	$d \cdot \Delta n$ [20 °C, μm]:	0,50
	CCP-2F.F.F	9,00 %	Verdrillung [°]:	90
	CCP-3F.F.F	9,00 %	γ_1 [20 °C, mPa·s]:	129
	CCP-20CF ₃ .F	6,00 %	V_{10} [V]:	1,30
	CCG-V-F	9,00 %		
	CCP-20CF ₃	8,00 %		
	CCP-30CF ₃	8,00 %		
	CCP-40CF ₃	6,00 %		
30	CCP-50CF ₃	7,00 %		
	PUQU-2-F	5,00 %		
	PUQU-3-F	7,00 %		
	APUQU-2-F	4,50 %		
	CGUQU-3-F	3,50 %		
35	CBC-33	1,00 %		

Beispiel M7

5	CCP-2F.F.F	11,00 %	Klärpunkt [°C]:	+80,0
	CCP-20CF ₃	7,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,1034
	CCP-30CF ₃	8,00 %	$d \cdot \Delta n$ [20 °C, μm]:	0,50
	CCP-40CF ₃	5,00 %	Verdrillung [°]:	90
	PGU-2-F	8,00 %	V_{10} [V]:	1,22
10	PGU-3-F	7,00 %		
	CC-3-V1	10,00 %		
	CCH-35	3,00 %		
	CCP-V-1	5,00 %		
	CCP-20CF ₃ .F	8,00 %		
15	CCP-30CF ₃ .F	11,00 %		
	PUQU-2-F	4,00 %		
	PUQU-3-F	6,00 %		
	ACQU-3-F	7,00 %		

Beispiel M8

20	CCP-1F.F.F	6,00 %	S → N [°C]:	-40,0
	CCP-2F.F.F	10,00 %	Klärpunkt [°C]:	+80,0
	CCP-20CF ₃	8,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,1029
	CCP-30CF ₃	8,00 %	$d \cdot \Delta n$ [20 °C, μm]:	0,50
	CCP-40CF ₃	6,00 %	Verdrillung [°]:	90
	CCP-50CF ₃	8,00 %	V_{10} [V]:	1,24
	PGU-2-F	8,00 %		
	PGU-3-F	7,00 %		
	CC-3-V1	8,00 %		
	CCH-35	5,00 %		
30	CCP-V-1	5,00 %		
	CCP-30CF ₃ .F	3,00 %		
	PUQU-2-F	4,00 %		
	PUQU-3-F	6,00 %		
	ACQU-3-F	8,00 %		
35				

Beispiel M9

5	CC-3-V1	5,00 %	S → N [°C]:	-30,0
	CCP-1F.F.F	5,00 %	Klärpunkt [°C]:	+85,5
	CCP-2F.F.F	8,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0931
	CCP-20CF ₃ .F	8,00 %	$\Delta \epsilon$ [kHz, 20 °C]:	12,1
	CCP-20CF ₃	5,00 %	γ_1 [20 °C, mPa·s]:	135
10	CCP-30CF ₃	8,00 %	d · Δn [20 °C, μm]:	0,50
	CCP-40CF ₃	6,00 %	Verdrillung [°]:	90
	CCP-50CF ₃	8,00 %	V ₁₀ [V]:	1,23
	PUQU-2-F	5,00 %		
	PUQU-3-F	7,00 %		
15	PGU-2-F	5,00 %		
	CCP-V-1	10,00 %		
	ACQU-3-F	12,00 %		
	ACQU-4-F	8,00 %		

Beispiel M10

20	CC-3-V1	6,00 %	S → N [°C]:	-40,0
	CCP-1F.F.F	6,00 %	Klärpunkt [°C]:	+83,5
	CCP-2F.F.F	7,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0917
	CCP-20CF ₃ .F	10,00 %	$\Delta \epsilon$ [kHz, 20 °C]:	11,7
	CCP-20CF ₃	8,00 %	γ_1 [20 °C, mPa·s]:	125
25	CCP-30CF ₃	8,00 %	d · Δn [20 °C, μm]:	0,50
	CCP-40CF ₃	6,00 %	Verdrillung [°]:	90
	CCP-50CF ₃	4,00 %	V ₁₀ [V]:	1,25
	PUQU-2-F	5,00 %		
	PUQU-3-F	8,00 %		
30	PGU-2-F	4,00 %		
	CCP-V-1	10,00 %		
	ACQU-3-F	10,00 %		
	ACQU-4-F	8,00 %		

Beispiel M11

	CCH-35	3,00 %	Klärpunkt [°C]:	+81
	CC-3-V1	4,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0912
5	CCP-1F.F.F	10,00 %	γ_1 [20 °C, mPa·s]:	129
	CCP-2F.F.F	9,00 %	V_{10} [V]:	1,30
	CCP-3F.F.F	9,00 %		
	CCP-20CF ₃ .F	6,00 %		
	CCG-V-F	9,00 %		
10	CCP-20CF ₃	8,00 %		
	CCP-30CF ₃	8,00 %		
	CCP-40CF ₃	6,00 %		
	CCP-50CF ₃	7,00 %		
	PUQU-2-F	5,00 %		
15	PUQU-3-F	7,00 %		
	APUQU-2-F	4,50 %		
	CGUQU-3-F	3,50 %		
	CBC-33	1,00 %		

20

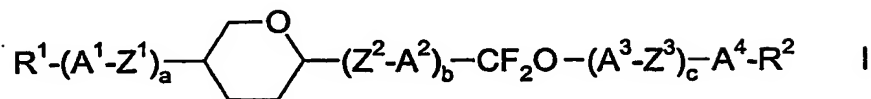
30

35

Patentansprüche

1. Flüssigkristalline Verbindungen der Formel I,

5



worin

10

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander H, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

15

20

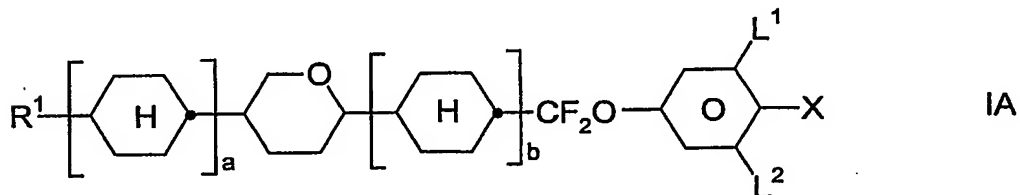
Z^1 , Z^2 und Z^3 jeweils unabhängig voneinander $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{C}_2\text{F}_4-$, $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ oder eine Einfachbindung, und

a, b und c jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei $a + b + c \leq 2$ ist.

bedeuten.

2. Flüssigkristalline Verbindungen der Formel IA

30



35

worin

R^1 , a, b, c und die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, wobei $a + b = 1$ oder 2 ist,

5

L^1 und L^2 jeweils unabhängig voneinander H oder F, und

X F, Cl, CN, mit ein oder mehreren Halogenatomen fluorierter Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- oder Alkenyloxy-rest mit jeweils bis zu 8 C-Atomen

10

bedeuten.

3. Flüssigkristalline Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass $a = 1$ und $b = 0$ ist.

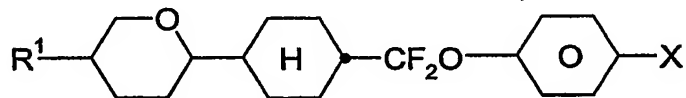
15

4. Flüssigkristalline Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass L^1 Fluor und L^2 Fluor oder Wasserstoff bedeuten.

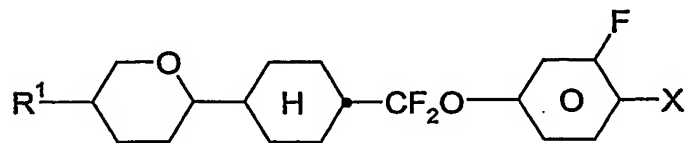
20

5. Flüssigkristalline Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass L^1 und L^2 Fluor bedeuten.

6. Flüssigkristalline Verbindungen der Formeln I1 bis I27,



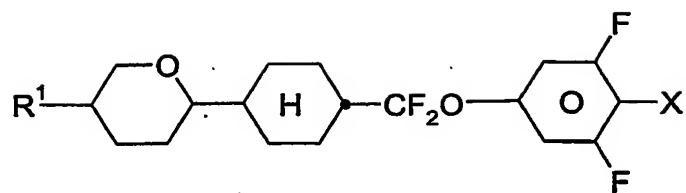
I1



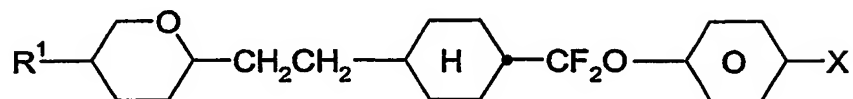
I2

30

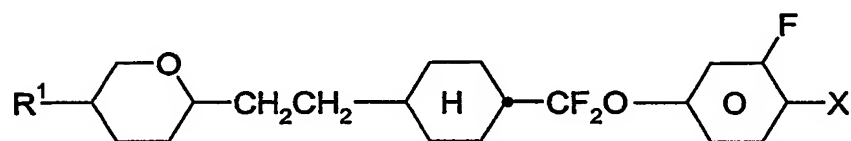
35



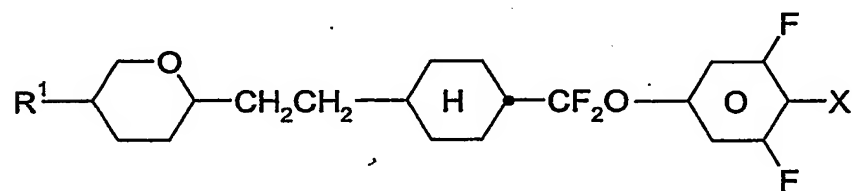
13



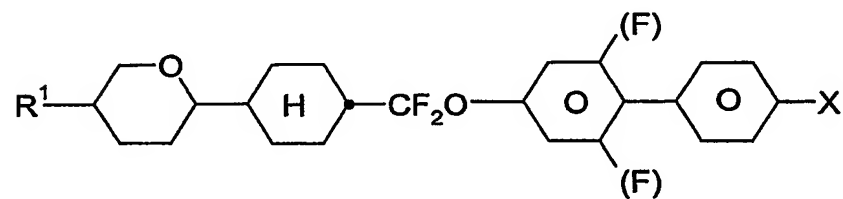
14



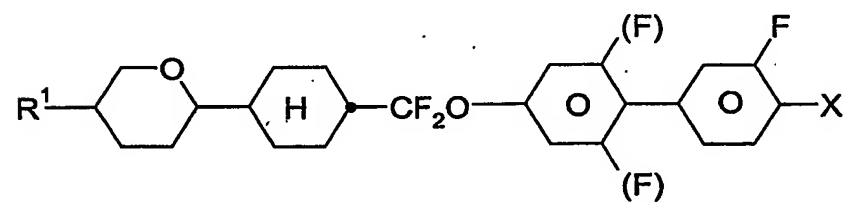
15



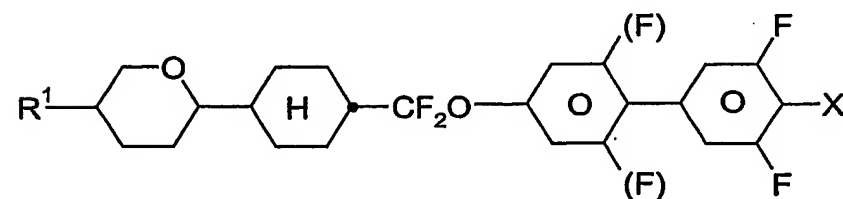
16



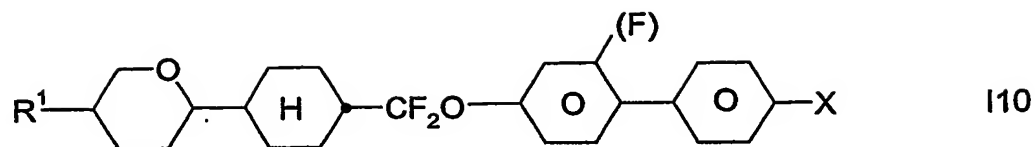
17

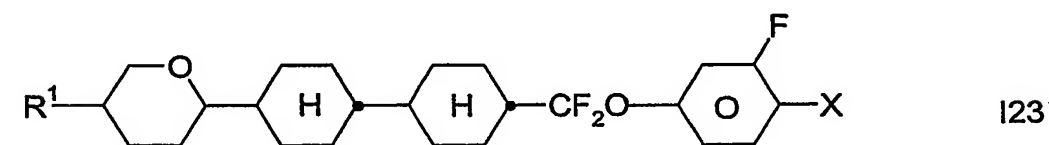
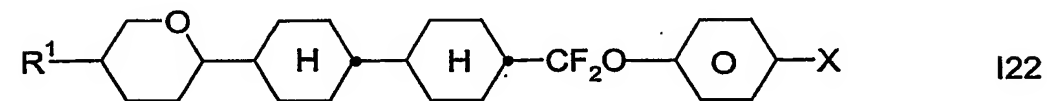
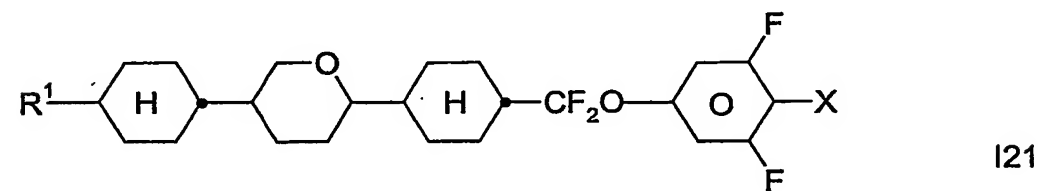
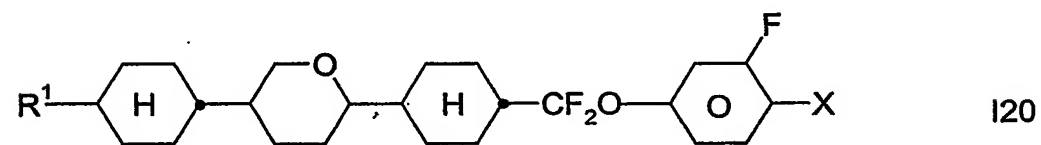
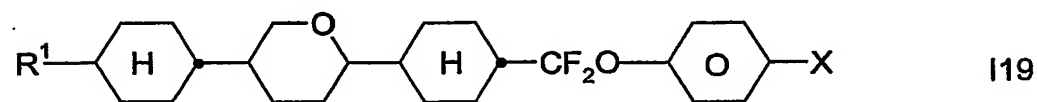
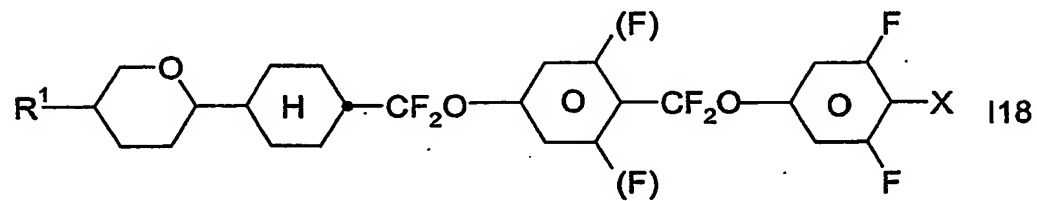
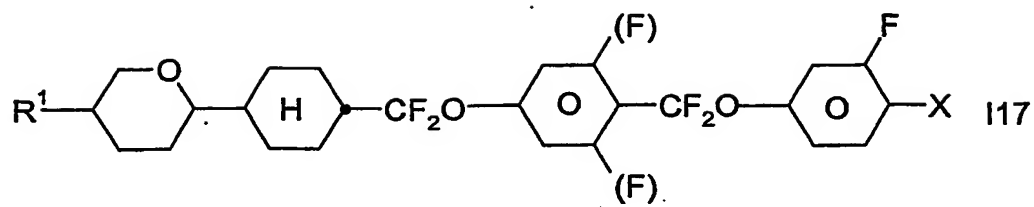


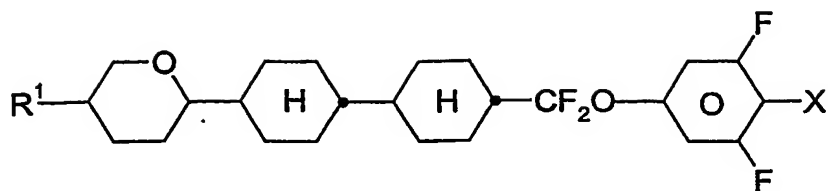
18



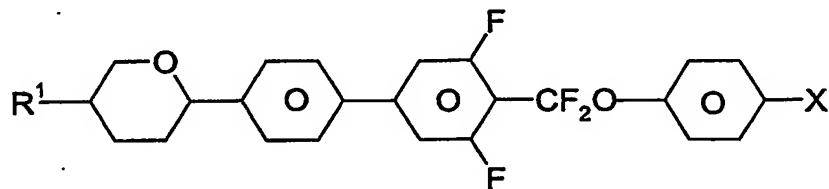
19



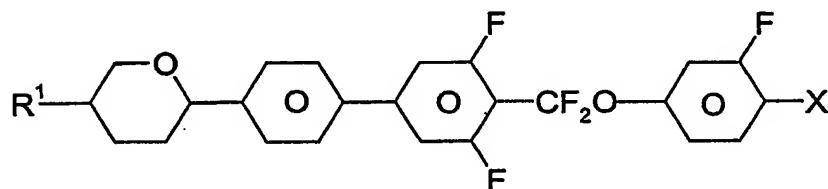




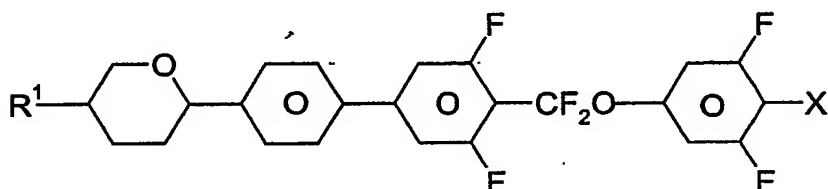
124



125



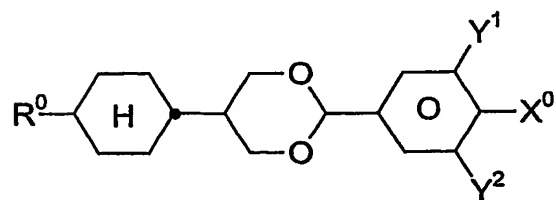
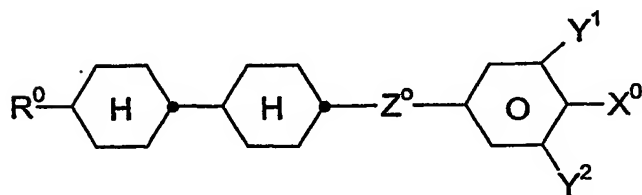
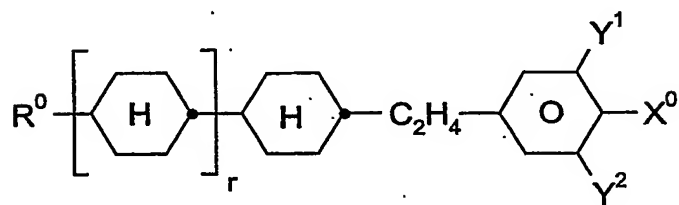
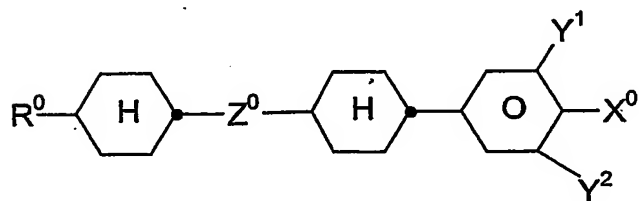
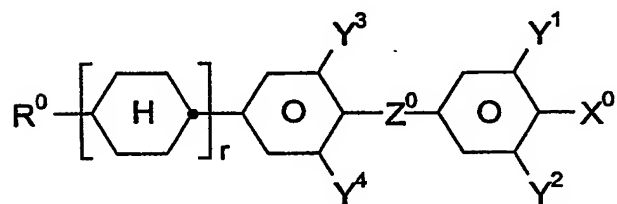
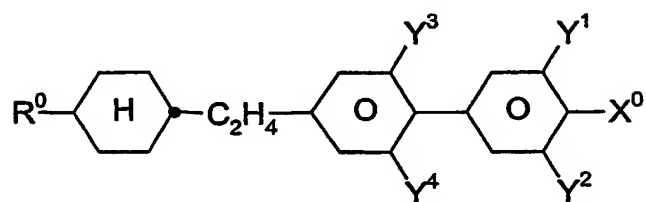
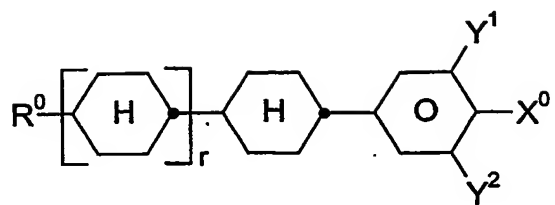
126

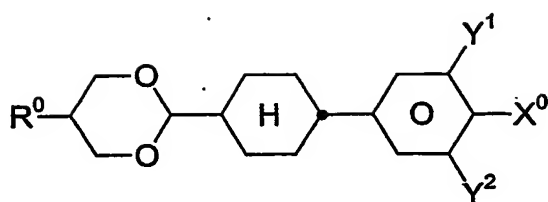


127

worin R¹ und X die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben.

7. Flüssigkristallines Medium enthaltend mindestens zwei mesogene Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.
8. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis IX,





IX

worin

- R^0 n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl, Alkenyloxy oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen
- X^0 F, Cl, halogeniertes Alkyl, halogeniertes Alkenyl, halogeniertes Alkenyloxy oder halogeniertes Alkoxy mit bis zu 7 C-Atomen,
- Z^0 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{C}_2\text{F}_4-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$ oder $-\text{COO}-$,
- Y^1, Y^2, Y^3 und Y^4 jeweils unabhängig voneinander H oder F, und
r 0 oder 1

bedeuten,

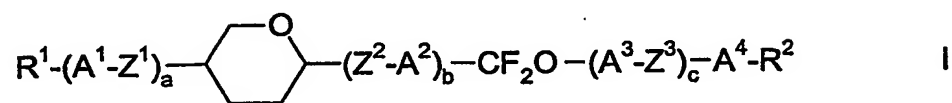
enthält.

9. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach Anspruch 7 oder 8 für elektrooptische Zwecke.
10. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 7 oder 8.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft flüssigkristalline Verbindungen der Formel I,

5



worin

10

R^1 , R^2 , A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , Z^1 , Z^2 , Z^3 , a , b und c die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, sowie flüssigkristalline Medien enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I und elektrooptische Anzeigen enthaltend ein solches flüssigkristallines Medium.

15

20

30

35